I. Über Δ^1-Dihydronaphthalin.

II. Einige Beobachtungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthalin.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Leo Lemmel
aus Sulz u. W. (Elsaß).

Berlin 1914.

Buchdruckerei A. W. Schade
Schulzendorferstr. 26.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Straus, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus. Zugleich danke ich Herrn Professor Dr. Johannes Thiele, sowie Herrn Professor Dr. E. Wedekind bestens für das mir stets entgegengebrachte Interesse.

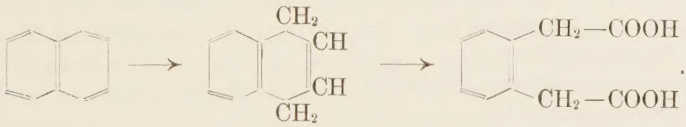
Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548002_0055

Theoretischer Teil.

Nach den Untersuchungen von Bamberger[1]) nimmt Naphthalin bei der Behandlung mit Natrium und Äthylalkohol 2 Atome Wasserstoff auf und geht in Δ^2-Dihydronaphthalin über, das sich zu Phenylendiessigsäure oxydieren läßt.



Damit ist die Lage der Doppelbindung bestimmt. Erst bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol, also bei wesentlich höherer Temperatur, werden 2 weitere Wasserstoffatome aufgenommen und wird Tetrahydronaphthalin gebildet. Für die leichte Angreifbarkeit des Naphthalins und für die Konstitution des dabei entstehenden Dihydroderivates als eines Δ^2-Dihydronaphthalins hat die Thielesche Theorie[2]) der Partialvalenzen die Erklärung gegeben. Dagegen schien es nicht recht verständlich, warum ein Dihydronaphthalin von der Konstitution des Bambergerschen Derivates von Natrium und Amylalkohol zu dem gesättigten Kohlenwasserstoff weiter reduziert werden sollte.

In einer Reihe schöner Arbeiten hat Bamberger[3]) den Nachweis geliefert, daß die partiell hydrierten Naphthaline sich in ihren Eigenschaften vollständig den entsprechenden Diorthosubstitutionsprodukten des Benzols anschließen; so verhält sich das *al.*-Tetrahydro-β-naphthylamin täuschend wie das Phenyläthylamin u. a. m. Danach wäre das Δ^2-Dihydronaphthalin in Parallele zu stellen mit einem allylsubstituierten Benzol.

---

[1]) B. **20**, 3075 [1887]; A. **288**, 75 [1895].
[2]) A. **306**, 136 [1889].
[3]) A. **257**, 1 [1890].

Für das Verhalten von Benzolderivaten mit ungesättigter Seitenkette ist nun in Arbeiten von Klages[1]), Straus[2]) und Semmler[3]) ein reiches Material zusammengetragen worden, welches ein sehr scharfes Bild gibt. Danach ist die Reduzierbarkeit einer in der Seitenkette befindlichen Äthylenbindung von ihrer Stellung zum Benzolkern abhängig. Sie läßt sich von Natrium und Alkohol nur dann reduzieren, wenn sie sich in Δ^1-Stellung zum Benzolkern befindet, wenn sie also der Doppelbindung des Kerns konjugiert ist. Es werden also ganz allgemein Propenylbenzole von Natrium und Alkohol zu den Benzolhomologen mit gesättigten Seitenketten reduziert, nicht aber Allylderivate; so sind z. B. nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber[4]) auch die propenylsubstituierten Phenoläther reduzierbar, nicht aber die in der Natur vorkommenden Allylderivate. Eine kleine Tabelle mag dies illustrieren.

Reduzierbar	Nicht reduzierbar
Styrol —➤ Äthylbenzol[5])	
as.-Diphenyläthylen[6])	
symm.-Diphenyläthylen (Stilben)[6])	
1.1-Diphenylpropen[6])	
1.2-Diphenylpropen[7])	
Phenylbutadien —➤ Butenylbenzol[7])	
Phenylmethylbutadien —➤ Amenylbenzol[7])	
Isoeugenolmethyläther[8])	Eugenolmethyläther[8])
Isoapiol[8])	Apiol[8])
Isosafrol[8])	Safrol[8])
Anethol[9])	
Asaron[9])	
	Limonen[10])
	Terpinolen[10])

Da nun Δ^2-Dihydronaphthalin in seiner Konstitution als Benzol mit Allylseitenkette aufzufassen ist, dürfte es von Natrium und

---

[1]) B. **32**, 1440 [1899]; **35**, 2647 [1902]; **36**, 1632, 3684 [1903]; **37**, 2301 [1904].

[2]) A. **342**, 212 [1905].

[3]) B. **36**, 1034 [1903].

[4]) B. **23**, 1162, 1165, 2285 [1890].

[5]) B. **36**, 1632 [1903].

[6]) B. **35**, 2647 [1902].

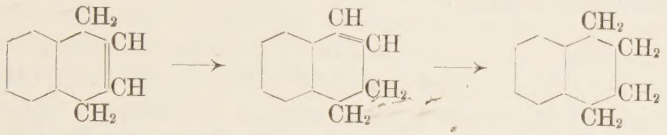
[7]) B. **35**, 2651 [1902].

[8]) B. **23**, 1162, 1165, 2285 [1890].

[9]) B. **32**, 1440 [1899].

[10]) B. **36**, 1034 [1903].

Alkohol nicht weiter reduzierbar sein, wenn nicht durch die Schließung der Seitenkette zum Ring besondere Verhältnisse obwalten sollten. Verständlich wäre dagegen das Verhalten des Δ^2-Dihydronaphthalins gegenüber Wasserstoff, wenn man annimmt, daß zunächst eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet und das Δ^2-Dihydronaphthalin primär in ein bisher unbekanntes Δ^1-Dihydronaphthalin übergeht,

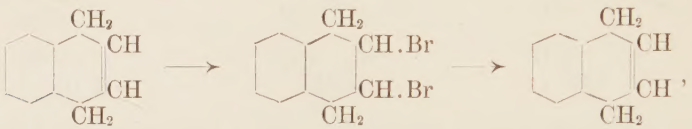


das dem Propenylbenzol entsprechen würde und daher von Natrium und Alkohol zum Tetrahydronaphthalin reduzierbar sein müßte. Es ist in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden, daß derartige Wanderungen von Doppelbindungen in alkalischer Lösung stattfinden und daß speziell bei Benzolhomologen mit Allylseitenkette eine Wanderung der Doppelbindung zum Benzolkern möglich ist. Die Reaktion findet nur bei genügend erhöhter Temperatur statt; so wird allgemein bei der Umlagerung der natürlich vorkommenden allylsubstituierten Phenoläther in die technisch wertvollen Propenylderivate Kali und Amylalkohol verwendet, weil die Temperatur des siedenden äthylalkoholischen Kalis für die Umlagerung nicht genügt. Es wäre also möglich, daß die Reduktion des Naphthalins mit Natrium und Äthylalkohol nur deshalb beim Dihydronaphthalin stehen bleibt, weil in der siedenden äthylalkoholischen Lösung die Umlagerung zu dem weiter reduzierbaren Δ^1-Derivat noch nicht erfolgt, und die Weiterreduktion in der amylalkoholischen Lösung wäre so zu erklären, daß die siedende Amylatlösung erst Umlagerung in das leicht reduzierbare Δ^1-Derivat bewirkt. Diese Vermutung mußte sich experimentell prüfen lassen, wenn es gelang, das Δ^2-Dihydronaphthalin mit Natriumamylat in ein neues Dihydronaphthalin umzulagern. Meine Versuche haben diese Vermutung durchaus bestätigt.

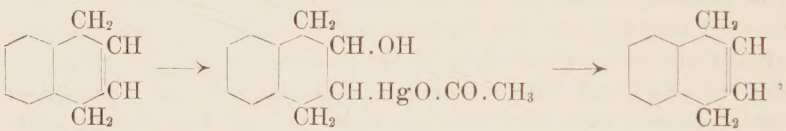
Zur experimentellen Durchführung war es notwendig, von einem völlig reinen Dihydronaphthalin als Ausgangsmaterial für das neue Dihydronaphthalin auszugehen, das nach der Methode von Bamberger deshalb nicht ganz leicht zu erhalten ist, weil stets etwas Naphthalin unangegriffen bleibt und ferner eine geringe Weiterreduktion zum Tetrahydronaphthalin bereits mit Natrium und Äthylalkohol erfolgt. Die Trennung durch fraktionierte Destillation ist wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte der drei Körper nicht möglich; dazu kommt, daß die beiden kry-

stallinischen Produkte Naphthalin und Δ^2-Dihydronaphthalin feste Lösungen bilden und zusammen krystallisieren. Eine Trennung ist nur auf chemischem Wege möglich, für die ich zwei Methoden fand.

Man kann entweder das Gemenge der Kohlenwasserstoffe bromieren und das ohne Schwierigkeit rein abzutrennende Dibromadditionsprodukt des Dihydroderivates in den reinen Kohlenwasserstoff zurückverwandeln:



oder aber, und das ist die Methode, die ich als die bequemere fand, man benutzt eine Beobachtung von Sand und Genßler[1]), wonach Δ^2-Dihydronaphthalin beim Behandeln mit einer wäßrigen Quecksilberacetatlösung in eine quecksilberhaltige Additionsverbindung übergeht,



die durch Krystallisation leicht zu reinigen ist, und aus der durch Behandeln mit 30-prozentiger Salzsäure ein reines Δ^2-Dihydronaphthalin vollkommen frei von Naphthalin gewonnen werden kann. Tatsächlich fand ich, daß das so gereinigte Dihydroderivat bei 24.5° scharf schmilzt, also wesentlich höher, als Bamberger angibt.

Bei dem Suchen nach dem Δ^1-Dihydronaphthalin bin ich zunächst von so gereinigtem Δ^2-Derivat ausgegangen. Die Verwendung von Amylatlösung als umlagerndem Agens erwies sich nicht als praktisch, da die Abtrennung von Amylalkohol von dem bereits mit den Dämpfen von Äthylalkohol flüchtigen Kohlenwasserstoff Schwierigkeiten bot. Ich habe daher vorgezogen, eine Lösung von Natriumäthylat zu verwenden und die Temperatur event. durch Arbeiten im geschlossenen Gefäß zu erhöhen. Systematische Versuche haben dabei ergeben, daß die Umlagerung des Δ^2-Dihydronaphthalins in Δ^1-Dihydronaphthalin recht leicht erfolgt. Bei der ursprünglich von mir verwendeten Methode, die in den Berichten

[1]) B. 36, 3705 [1903].

der Chemischen Gesellschaft[1]) publiziert worden ist, wurde der Kohlenwasserstoff mit seinem fünffachem Volumen einer 5-prozentigen Äthylatlösung 8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Ich fand aber, daß dieses Verfahren, das ursprünglich mit Rücksicht darauf gewählt wurde, die Umlagerung möglichst vollständig zu machen, unnötig langwierig ist, und daß man mit viel gelinderen Mitteln auskommt. Man hat es in der Hand, durch Steigerung der Konzentration oder der Temperatur Umlagerung zu erreichen. 5-prozentige Natriumäthylatlösung bleibt bei ihrer Siedetemperatur (87°) innerhalb einer Stunde ohne Wirkung; bei 100—105° beobachtet man in der gleichen Zeit zu etwa 30% Umlagerung; bei 140° genügt eine halbe Stunde, um das Δ^2-Dihydronaphthalin restlos umzuwandeln. 10-prozentige Natriumäthylatlösung lagert schon bei ihrer Siedetemperatur (100—105°) bei einstündiger Einwirkung vollständig um, also bei einer Temperatur, bei der die Einwirkung von 5-prozentigem Natriumäthylat noch recht unvollkommen bleibt.

Daraus hat sich alsdann ein äußerst einfaches Verfahren gegründet, um unter Umgehung der Isolierung von Δ^2-Dihydronaphthalin direkt zu Δ^1-Dihydronaphthalin zu gelangen.

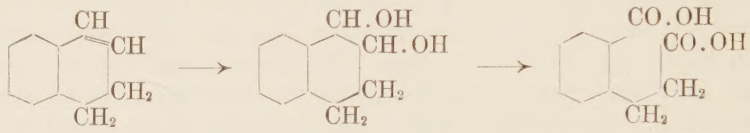
Bei der von Bamberger bei der Darstellung von Δ^2-Dihydronaphthalin gegebenen Vorschrift, die ich stets angewendet habe, stellt die Reaktionsflüssigkeit eine etwa 7-prozentige Äthylatlösung dar. Man hat nur notwendig, diese Lösung nach beendeter Reaktion zu konzentrieren, um auf die bei ihrem Siedepunkt umlagernd wirkende 10-prozentige Natriumäthylatlösung zu kommen, und statt des Bambergerschen Dihydronaphthalins direkt das neue Isomere zu erhalten. Selbstverständlich sind dem so dargestellten Kohlenwasserstoff Naphthalin und Tetrahydronaphthalin beigemengt. Als einzige Methode, hieraus das Δ^1-Dihydronaphthalin zu isolieren, bleibt aus Gründen, die später entwickelt werden, die Überführung in das Dibromid, aus dem der Kohlenwasserstoff in vollständiger Reinheit isoliert werden kann[2]). Das Δ^1-Dihydronaphthalin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, die im Vakuum von 12 mm bei 84—85° übergeht, also um wenige Grade tiefer siedet, als das Δ^2-Isomere ($Sdp._{17}$ = 94.5°); es erstarrt in Kältemischung zu prächtigen, äußerlich dem Naphthalin ähnlichen Blättern, die bei —8° bis —9° schmelzen

[1]) B. **46**, 236 [1913].

[2]) Auf eine derart unbeachtete Konzentrationsänderung ist es wohl zurückzuführen, daß Willstätter und King Δ^1-Dihydronaphthalin erhalten haben, vgl. B. **46**, 527 [1913], das sie versehentlich für sehr reines Δ^2-Derivat angesprochen haben.

und, ebenso wie das Δ^2-Derivat mit Naphthalin Mischkrystalle bilden. Charakteristisch ist ein äußerst penetranter Geruch, wodurch sich der Kohlenwasserstoff sowohl von Naphthalin, wie dem bisher bekannten Dihydronaphthalin und Tetrahydronaphthalin unterscheidet.

Die Konstitution folgt einwandfrei aus dem Reaktionsprodukt seiner Oxydation mit Permanganat, wobei die bekannte Hydrozimtorthocarbonsäure[1]) entsteht.



Das als Zwischenprodukt angenommene primär gebildete Glykol ist zwar nicht als Zwischenprodukt gefaßt worden; es ist aber auf anderem Wege dargestellt worden und ebenfalls dnrch Oxydation mit Permanganat in obige Säure übergeführt worden.

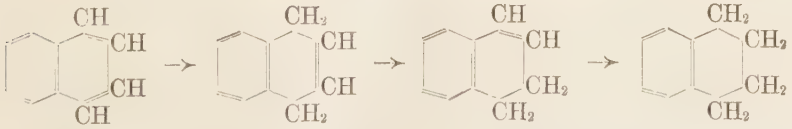
Die optischen Konstanten des neuen Kohlenwasserstoffs, wie auch die des nach meiner Methode dargestellten reinen Δ^2-Dihydronaphthalins sind auf meine Bitte von Hrn. Professor von Auwers festgestellt worden, der bereits in den Berichten der Chemischen Gesellschaft[2]) eine Mitteilung veröffentlicht hat. Es genügt daher, hier darauf hinzuweisen, daß seine Resultate in ausgezeichneter Weise mit der auf chemischem Wege festgelegten Konstitution der beiden Kohlenwasserstoffe, die auf der verschiedenen Lage der einen Äthylenbindung beruht, übereinstimmen.

Von den chemischen Eigenschaften des neuen Kohlenwasserstoffs interessierte naturgemäß mit Rücksicht auf den im Anfang entwickelten Gedankengang sein Verhalten bei der Reduktion. Ich fand es der Erwartung entsprechend. Im Gegensatz zu dem Δ^2-Derivat nimmt er bereits bei der Behandlung mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung 2 Atome Wasserstoff auf und geht in das bekannte Tetrahydronaphthalin über. Allerdings ist der gesättigte Kohlenwasserstoff, den ich nach dieser Methode erhielt, nicht ganz rein gewesen, wie sich durch Titration mit Brom und Behandeln mit wäßriger Quecksilberacetatlösung feststellen ließ, wonach etwa 5 % des Dihydronaphthalins der Reduktion entgangen waren; in der Analyse kommt das jedoch nicht mehr zum Ausdruck. Glatter erhält man das Tetrahydronaphthalin, wenn man die alkoholische Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium

[1]) Vgl. B. **21**, 1120 [1888]; **22**, 967, 1915 [1889]; B. **23**, 212, 1562 [1890].
[2]) B. **46**, 2988 [1913].

nach der Methode von Skita[1]) mit Wasserstoff schüttelt. Allerdings läßt sich nach dieser Methode auch das Δ^2-Dihydronaphthalin glatt reduzieren. Ich hatte gehofft, daß die verschieden leichte Reduzierbarkeit der Kohlenwasserstoffe, wie sie sich in dem Verhalten gegen Natrium und Äthylalkohol zeigt, sich auch hier in einer verschiedenen Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme zeigen und sich zahlenmäßig festhalten lassen würde. Die Reduktion mit kolloidalem Palladium wirkt aber zu energisch, als daß sie die feinen Unterschiede in der Konstitution erkennen ließe. Das von mir so dargestellte reine Tetrahydronaphthalin ist etwas vorher von Willstätter und King[2]) beschrieben worden, die es direkt aus Naphthalin mittels Eisessig und Platin erhalten haben. Die optische Untersuchung der auf beiden Wegen erhaltenen Präparate, die ihre völlige Identität ergab, ist ebenfalls von Professor von Auwers[3]) ausgeführt und bereits publiziert worden. Manche der von früheren Autoren dem Kohlenwasserstoff zugeteilten Eigenschaften, wie seine Autoxydierbarkeit im Licht, seine Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure, seine Unbeständigkeit gegen Permanganat, fehlen bei dem reinen Produkt und sind auf Verunreinigungen des bei der Reduktion erhaltenen Tetrahydroproduktes zurückzuführen; auch mein bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol erhaltenes Produkt zeigte diese Reaktionen noch.

Mit der Darstellung des Δ^1-Dihydronaphthalins auf dem beschriebenen Wege und mit der Feststellung seines Verhaltens bei der Reduktion, ist die letzte Schwierigkeit aus dem Wege geräumt, die, wie eingangs auseinandergesetzt, bisher noch für das Verständnis der Naphthalinreduktion bestand; der Übergang von Naphthalin in sein Tetrahydroderivat wird also unter Berücksichtigung sämtlicher Zwischenstufen durch die folgende Reihe gegeben:



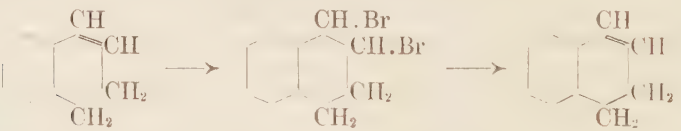
Wie schon Bamberger[4]) festgestellt hat, ist das rohe mit Natrium und Äthylalkohol dargestellte Δ^2-Dihydronaphthalin außer

[1]) B. **45**, 3579 [1912].
[2]) B. **46**, 533 [1913].
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.

von unverändertem Naphthalin auch von einem kleinen Anteil von Tetrahydronaphthalin begleitet. Seine Entstehung muß also so gedeutet werden, daß auch in der äthylalkoholischen Lösung in geringem Maße ein Übergang zum Δ^1-Dihydronaphthalin und damit sofortige Weiterreduktion zum Tetrahydronaphthalin stattfindet. Wenn man bedenkt, was über die zur Schiebung notwendige Konzentration der Äthylatlösung gesagt worden ist, so ist leicht verständlich, daß die geringe zur Schiebung notwendige Konzentrationssteigerung gelegentlich lokal erreicht wird, besonders wenn man berücksichtigt, daß bei der Reduktion das Natrium als geschmolzene Masse auf der Oberfläche schwimmt. Δ^1-Dihydronaphthalin selbst kann unter den Reduktionsprodukten nur in äußerst geringer Menge erwartet werden, da es ja sofort zum Tetrahydronaphthalin weiter reduziert wird. Immerhin ist es gelungen, geringe Mengen davon durch eine Reaktion, die auf einer Reduktion von Quecksilberacetat zu Oxydulacetat beruht, wovon später noch zu sprechen sein wird, nachzuweisen, da Naphthalin und Tetrahydronaphthalin, wie ich mich überzeugte, dieses Reagens nicht verändern.

Nach dem bereits besprochenen, von Bamberger[1]) aufgestellten Erfahrungssatz, daß die in einem Kern hydrierten Naphthalinderivate analog gebauten Benzolhomologen in ihren Reaktionen entsprechen, muß der neue Abkömmling des Naphthalins die Reaktionen der Δ^1-Styrole zeigen. Auch damit stimmen meine Erfahrungen vollkommen überein.

Δ^1-Dihydronaphthalin nimmt glatt 2 Atome Brom auf und bildet ein prächtig krystallisierendes Dibromid,



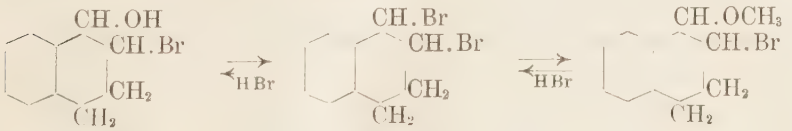
aus dem der Kohlenwasserstoff mit Zink und Alkohol leicht wieder regeneriert werden kann. Seine Verwendung für eine einfache Darstellung des Kohlenwasserstoffs ist bereits früher erwähnt worden. Eigentümlicherweise zeigt das Dibromid denselben Schmelzpunkt wie das isomere Dibromid des Δ^2-Dihydronaphthalins, von dem es im übrigen vollständig im äußeren Aussehen verschieden ist. Es ist das besonders auffallend, weil bisher fast alle dargestellten Additionsprodukte der Kohlenwasserstoffe ungefähr dieselbe Differenz der Schmelzpunkte wie die Kohlenwasserstoffe

[1]) A. **257**, 1 [1890].

selbst, also 30—40° zeigen. Für die Geschichte des Δ^1-Dihydronaphthalins hat diese Erscheinung eine verhängnisvolle Rolle gespielt. Es wäre ohne sie wahrscheinlich längs entdeckt worden; wie ich später zeigen werde, hat Bamberger offenbar wiederholt den Kohlenwasserstoff in Händen gehabt und erst neuerdings haben sich Willstätter und King[1]), durch die Ähnlichkeit der Dibromidschmelzpunkte getäuscht, nicht veranlaßt gesehen, den Kohlenwasserstoff als neues Isomeres anzusprechen.

Während bei dem Dibromid des Δ^2-Dihydronaphthalins die Bromatome symmetrisch angeordnet sind, ist dies bei dem neuen Dibromid nicht mehr der Fall. Eines der Bromatome steht hier in α-Stellung zum Phenylkern, zeigt also die gleiche Bindung wie im Benzylbromid und damit auch die leichte Austauschfähigkeit des Halogenatoms der Benzylhalogenide. Während also das Dibromid des Δ^2-Dihydronaphthalins durch eine große Tendenz ausgezeichnet ist, 2 Moleküle Bromwasserstoff zu verlieren und Naphthalin zurückzubilden,

so ist es charakteristisch für das neue Dibromid, daß das eine der beiden Bromatome substituiert werden kann und so neue Abkömmlinge des Tetrahydronaphthalins entstehen. So läßt es sich ohne Schwierigkeit beim Behandeln mit Methylalkohol und Magnesiumcarbonat als säurebindendem Mittel gegen Methoxyl, beim Behandeln mit wäßrigem Aceton, wie mir Hr. Rohrbacher mitteilte, gegen Hydroxyl austauschen,



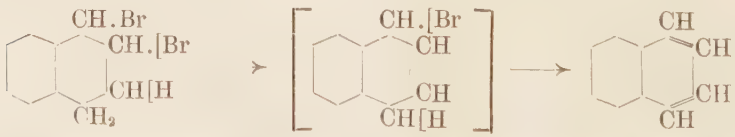
Auch die Hydroxyl- resp. Methoxylgruppe zeigt die auffallende Beweglichkeit, wie man sie beim Benzylalkohol findet, und läßt sich z. B. mit Bromwasserstoff in der Kälte in verdünnter Benzollösung gegen Brom ersetzen, wobei das Dibromid zurückgebildet wird.

[1]) B. **46**, 528 [1913].
[2]) B. **20**, 1706 [1887]; A. **288**, 96 [1895].

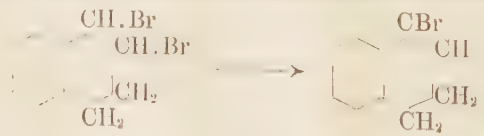
Das Bromhydrin entspricht dem Chlorhydrin, welches Bamberger durch Addition von unterchloriger Säure an das Δ^2-Dihydronaphthalin erhalten hat.

Die Tendenz zur Bildung von Substitutionsprodukten zeigt sich schlagend auch bei der Einwirkung von Methylatlösung. Ich hatte gehofft, hierbei das in β-Stellung befindliche Bromatom als Bromwasserstoff herausspalten zu können und so zu einem Dihydroderivat des α-Bromnaphthalins zu gelangen,

Die Reaktion nimmt jedoch keinen einheitlichen Verlauf. Im wesentlichen bildet sich der bereits oben erwähnte Methyläther, dem nur etwas des gesuchten Bromderivates beigemengt ist. Interessant ist, daß bei dieser Reaktion, wenn auch in ganz untergeordneter Menge, Naphthalin gebildet wird, das nach den Angaben von Bamberger bei der Einwirkung von Alkali auf das Dibromid des Δ^2-Dihydronaphthalins das ausschließlich entstehende Reaktionsprodukt bildet. Die Bildung von Naphthalin ist hier nicht ganz einfach zu verstehen. Es muß wohl angenommen werden, daß in geringer Menge primär ein Δ^2-Dihydromonobromnaphthalin entsteht, das dann nochmals durch Bromwasserstoffabspaltung aus 1.4-Stellung in Naphthalin übergehen könnte,



Die gewünschte Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung eines Dihydromonobromnaphthalins ist mir schließlich nur durch einfaches Erhitzen des Dibromids im Vakuum, also unter Ausschluß jedes eine Substitution ermöglichenden Agens, gelungen,



Eine genaue Feststellung der Konstitution war mir allerdings nicht möglich, so daß die Stellung des Bromatoms und die Lage der doppelten Bindung nur vermutungsweise aus dem Verhalten des 1.2-Dibromäthylbenzols gefolgert werden können, das in α-Bromstyrol übergeht,

[1])

Möglicherweise liegt auch ein Gemenge der stellungsisomeren Dihydrobromnaphthaline vor,

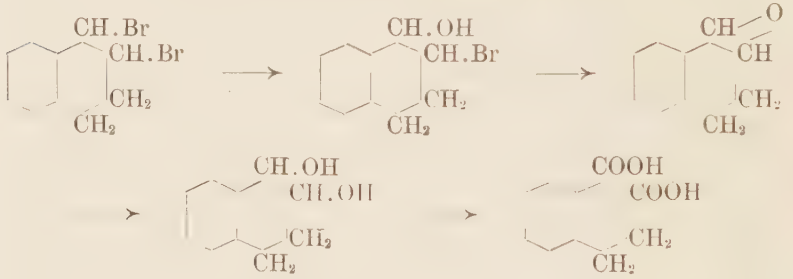
wie es Nef[2]) für das durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Styroldibromid entstehende Bromstyrol anzunehmen geneigt ist.

Vom Δ^1-Dihydronaphthalin leiten sich zwei stereoisomere 1.2-Dioxytetrahydronaphthaline ab, die durch einfache Hydroxyladdition entstehen können. Ich habe nicht versucht, die Glykole aus dem Kohlenwasserstoff durch direkte Permanganatoxydation zu erhalten, wohl aber bin ich zunächst auf ein Gemenge von ihnen gestoßen, als ich den Kohlenwasserstoff mit Quecksilberacetat behandelte. Es ist früher bereits in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft[4]) veröffentlicht worden, daß auch das Δ^1-Dihydronaphthalin mit Quecksilberacetat reagiert. Inzwischen hat sich die dort geäußerte Vermutung bestätigt, daß die dort erwähnte Verbindung den Rest des Kohlenwasserstoffs überhaupt nicht enthält. Es ist einfach Quecksilberoxydulacetat, d. h. Δ^1-Dihydronaphthalin wird von Quecksilberacetat in der gleichen Weise zum Glykol oxydiert, wie es von Balbiano und Paolini[3]) als charakteristische Eigenschaft der Δ^1-Styrole nachgewiesen worden ist; auch bei dieser Reaktion zeigt sich wieder der charakteristische Unterschied der beiden isomeren Dihydroderivate. Für die Darstellung der Glykole hat diese Reaktion keine Bedeutung. Wohl aber hat sie mir ausgezeichnete Dienste geleistet, wenn es sich darum handelte, Δ^1-Dihydronaphthalin neben Δ^2-Dihydronaphthalin

---

[1]) A. **154**, 168 [1870], A. **216**, 290 [1883]; B. **6**, 493 [1874].
[2]) A. **308**, 273 [1899].
[3]) B. **46**, 237 [1913].
[4]) B. **35**, 2994 [1902].

nachzuweisen. Schüttelt man ein Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe mit wäßriger Quecksilberacetatlösung, so läßt sich der Niederschlag ohne Schwierigkeit in die in heißem Benzol lösliche Additionsverbindung des Δ^2-Dihydronaphthalins und das auch in heißem Benzol unlösliche Quecksilberoxydulacetat trennen. Mittels dieser Methode ist es mir möglich gewesen, die bereits erwähnten und im experimentellen Teil beschriebenen systematischen Versuche über die Umwandlung der beiden Isomeren auszuführen. Für die Darstellung der Glykole habe ich mich zum größten Teil an die Methoden gehalten, die von Leroux[1]) über die 2.3-Dioxynaphthaline, d. h. die sich von Δ^2-Dihydronaphthalin ableitenden Glykole, angegeben worden sind. Ich habe ein schön krystallisierendes Glykol durch Einwirkung von wäßrigem Alkali auf die erwähnte 1-Oxy-2-Bromtetrahydronaphthalin erhalten, dessen Bildung über die Zwischenstufe des Äthylenoxyds geht,



Die Ausbeuten sind nicht sehr gut, sie erreichen höchstens 45 % der Theorie[2]). Das Glykol geht mit Permanganat oxydiert in Hydrozimtorthocarbonsäure über und bildet ein prächtig krystallisierendes Diacetat, aus dem es durch Verseifen wieder zurückgewonnen werden kann.

Für das zweite stereoisomere Glykol konnte ich ebenso wie Leroux keine einfache Darstellungsmethode finden. Läßt man auf das Dibromid in Eisessiglösung Salze der Essigsäure einwirken, und zwar ist es einerlei, ob man mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat arbeitet, so erhält man ein Gemenge von Acetaten, das sich zwar destillieren läßt, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie geben bei der Verseifung ein krystallisiertes Gemisch von Glykolen, aus dem durch häufiges Umkrystallisieren ein nicht mehr weiter trennbares, scheinbar einheitliches Glykol isoliert werden kann. Verwandelt man dieses in sein

[1]) Ann. de chim. et phys. [8] **21**, 507 [1910].

[2]) Wesentlich schlechter werden die Ausbeuten an Glykol, wenn man versucht, es direkt aus dem Dibromid mit wäßrigem Alkali zu erhalten.

Acetat, so erkennt man, daß in ihm ein Gemenge vorliegt, das sich durch wiederholte fraktionierte Krystallisation, unterstützt durch rein mechanisches Aussuchen, trennen ließ in das bereits erwähnte Acetat des hochschmelzenden Glykols und in ein zweites Acetat, das ebenfalls prächtig krystallisiert und bei der Verseifung das zweite von der Theorie geforderte Glykol in reinem Zustand liefert.

Es zeigt sich auch hier die eigentümliche Erscheinung, die auch Leroux festgestellt hat, daß die beiden Glykole zu einer durch Krystallisation kaum mehr trennbaren Mischform zusammentreten.

Nach der Beweisführung von Leroux wäre das Glykol aus dem Bromhydrin als die *cis*-Cisform, das andere niedriger schmelzende als die *cis*-Transform anzusprechen[1]).

Die Analogie, welche in den bisher beschriebenen Reaktionen des Δ^1-Dihydronaphthalins mit denen der Δ^1-Styrole zum Ausdruck kommt, weist darauf hin, daß der neue Kohlenwasserstoff noch auf einem prinzipiell anderen Wege sich müßte gewinnen lassen. Durch die Untersuchungen von Klages[2]) ist festgestellt, daß Halogen oder Hydroxyl, das sich in einer Benzolseitenkette in β-Stellung befindet, bei der Abspaltung als Halogenwasserstoff oder Wasser stets mit dem α-ständigen Wasserstoffatom austritt.

$$C_6H_5-\overset{Y}{C}H_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH_3.$$

So entstehen ganz allgemein aus Verbindungen von diesem Typus Δ^1-Styrole.

Es müßte also Δ^1-Dihydronaphthalin sich bei allen Reaktionen bilden[3]), bei welchen aus einem in β-Stellung substituierten Tetrahydronaphthalin der Substituent als HX abgespalten wird.

Derartige Reaktionen sind von Bamberger mehrfach ausgeführt worden. So hat er z. B. aus dem Tetrahydro-β-naphthol[4])

[1]) Eine Entscheidung läßt sich vielleicht dadurch erbringen, wenn ein einheitliches Glykol bei der vorsichtigen Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat entsteht, das dann, nach allgemeinen Erfahrungen, die Hydroxylgruppen in *cis*-Cisstellung haben, also der Mesoweinsäure entsprechen müßte.

[2]) B. **21**, 1116 [1888]; **23**, 208 [1890].

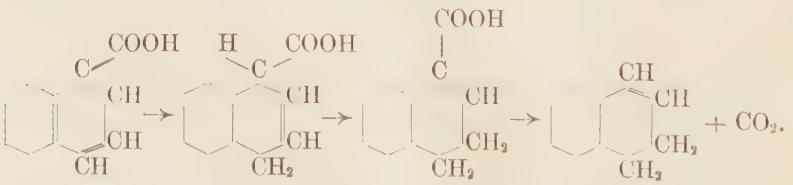
[3]) loc. cit.

[4]) B. **23**, 204, 208 und 210 [1890].

beim Erhitzen mit Kali Wasser abgespalten und ein Dihydronaphthalin erhalten; ebenso läßt sich aus dem zugehörigen Chlorid[1]) Chlorwasserstoff abspalten. Bamberger hat den erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoff, hauptsächlich gestützt auf den Schmelzpunkt des Dibromids, als Δ^2-Dihydronaphthalin angesprochen. Ich habe den Versuch wiederholt und gefunden, daß ausschließlich Δ^1-Derivat entsteht. Δ^2-Dihydronaphthalin entsteht, wenn es sich überhaupt bildet, in so geringer Menge, daß es weder durch Addition von Quecksilberacetat nachweisbar ist, noch auch sich durch Schmelzpunktserniedrigung des Dibromids bemerkbar macht.

Ganz analog liegen die Verhältnisse für die Abspaltung von Ammoniak aus Tetrahydro-β-naphthylamin[2]). Diese Abspaltung ist auf wenig glattem Wege bereits von Bamberger bewerkstelligt worden, und zwar durch Erhitzen des auffallend beständigen Nitrits der Base[3]). Auch diesen Versuch habe ich in den beiden von Bamberger angegebenen Formen, Erhitzen der Base mit Amylnitrit[4]) und Zersetzung des festen isolierten Nitrits[3]), wiederholt und in beiden Fällen nur Δ^1-Dihydronaphthalin nachweisen können. Glatter erfolgt diese Abspaltung von Ammoniak nach der Hofmannschen Methode der erschöpfenden Methylierung, wie sie vor einiger Zeit von Willstätter und King[5]) ausgeführt worden ist. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß der von Willstätter und King als Δ^2-Dihydronaphthalin angesprochene Kohlenwasserstoff mit Δ^1-Dihydronaphthalin identisch ist.

Schließlich muß Δ^1-Dihydronaphthalin auch entstehen durch Kohlensäureabspaltung aus der Δ^1-Dihydronaphthoesäure, die durch partielle Reduktion der Naphthalin-*o*-carbonsäure und nachträgliche Schiebung der Doppelbindung nach einer von Baeyer[6]) gegebenen Vorschrift dargestellt werden kann.


COOH
H
COOH
COOH
C
C
C
CH
CH
CH

Auch diese Vermutung hat sich bestätigen lassen; als Nebenprodukt entsteht dabei neben Naphthalin ein prächtig fluorescierender gelber Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}$, über dessen Konstitution bis jetzt noch nichts weiter ermittelt werden konnte. Die Darstellungsmethode des Δ^1-Dihydronaphthalins über die Dihydronaphthoesäure dürfte vielleicht für die Darstellung von Substitutionsprodukten Bedeutung gewinnen, wenn es sich um Substituenten handelt, welche Wasserstoff in die substituierte Hälfte des Naphthalins dirigieren.

Experimentelles.

Darstellung von reinem Δ^2-Dihydronaphthalin.

a) Zur Reduktion des Naphthalins.

Für die Darstellung des Rohprodukts befolgte ich die Vorschrift von Bamberger[1]). Ich verarbeitete gewöhnlich 45 g Naphthalin auf einmal und erhielt so 28 g des rohen Dihydroproduktes. Aus der ätherischen Lösung muß wegen der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs mit Alkoholdampf sorgfältig jede Spur Alkohol mit Wasser ausgeschüttelt sein. Den bei der Wasserdampfdestillation des Reduktionsgemisches zunächst übergehenden Alkohol verarbeitete ich etwas anders wie Bamberger, der ihn in flachen Schalen bei gelinder Wärme langsam verdunsten läßt. Er wird aus einem Chlorcalciumbade über einen Kolonnenaufsatz langsam bis auf 180 ccm abdestilliert und das übergegangene abermals bis auf 100 ccm konzentriert. Die vereinigten Rückstände werden mit Wasser gefällt. Der ausgefallene Kohlenwasserstoff wird mit wenig Äther gesammelt (nicht durchschütteln) und seine ätherische Lösung wiederholt mit viel Wasser durchgeschüttelt. So konnten noch 12½ g isoliert werden.

Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man in kleineren Portionen reduziert. So erhielt ich bei einem Vergleichsversuch, wo ich Portionen von je 15 g Naphthalin reduzierte, aus 45 g Naphthalin 44.5 g rohes Dihydronaphthalin. Das rohe Hydrierungsprodukt schmilzt bei etwa 20°[2]) und besteht aus etwa 70 % Dihydro-

[1]) A. **288**, 75 [1895].

[2]) Zur Reduktion verwendet man nach Bamberger am besten absoluten Alkohol, da nach seiner Angabe bei Verwendung von 96-proz. Alkohol ein bei 40° schmelzendes Gemenge von Dihydronaphthalin und Naphthalin entsteht, das weder durch Destillieren, noch durch Reduzieren verändert werden soll. Beim Wiederholen des Versuches erhielt ich ein Produkt, das bei 38—39° schmolz und bei 40° klar ist. Nach der Vakuumdestillation war der

naphthalin; der Rest ist zum Teil nicht reduziertes Naphthalin, zum Teil Tetrahydronaphthalin, auf dessen Anwesenheit ich später noch einmal zurückkomme; auch enthält er geringe Mengen des später zu beschreibenden Δ^1-Dihydronaphthalins.

b) Überführung in das Additionsprodukt mit Mercuriacetat.

Die weitere Reinigung erfolgte unter Benutzung der von Sand und Genßler[1]) gemachten Beobachtung, daß Δ^2-Dihydronaphthalin mit Mercuriacetat ein Additionsprodukt bildet.

20 g rohes Dihydronaphthalin wurden in 100 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 60 g Mercuriacetat in 150 ccm Wasser 24 Stunden geschüttelt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 43 g. Dieses Salz ist in kaltem Benzol fast unlöslich, in sehr hohem Maße löst es sich aber in heißem Benzol. Da nun die konzentrierte Benzollösung außerordentlich rasch krystallisiert und lästig zu filtrieren ist, fand ich es bei der Verarbeitung größerer Mengen zweckmäßig, das trockne Rohprodukt im Extraktionsapparat mit siedendem Benzol zu erschöpfen. Zur Extraktion der 43 g verwandte ich in der Regel 200 ccm Benzol[2]). Ausbeute an reiner Quecksilberverbindung 40 g. Schmp. 119—120° (Sand und Genßler 122°). Ungelöst blieben geringe[3]) Mengen von Mercuroacetat, worauf ich noch zurückkommen werde.

Die ätherische Lösung, welche die Kohlenwasserstoffe enthalten mußte, die nicht mit Mercuriacetat in Reaktion getreten waren, wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge zur Entfernung

Schmp. 34—37° (Meniscus) klar bei 41.5°. Das Dihydronaphthalin konnte sowohl durch Behandeln mit Mercuriacetat (vergl. später), wie auch durch Bromieren isoliert werden; es macht $^3/_5$ des Gemenges aus: a) 5 g wurden in Äther mit Mercuriacetat geschüttelt und ergaben 9.3 g Rohquecksilbersalz und 8 g extrahiertes Salz, entsprechend 2.7 g Dihydronaphthalin; b) 5 g wurden in Chloroformlösung bromiert. Es wurden 3.81 g Brom verbraucht statt theoretisch 6.15 g = 61.95 % d. Th., entsprechend ca. 3 g Dihydronaphthalin.

[1]) B. **36**, 3705 [1903].

[2]) Eine geringe hierbei auftretende Schwärzung beruht auf dem Schwefelgehalt des Benzols; bei Anwendung von thiophenfreiem Benzol tritt sie nicht auf, doch ist sie ohne Bedeutung.

[3]) Die Menge hängt von den Bedingungen (Temperatur), die bei der Reduktion eingehalten wurden, ab, die nicht immer gleich zu gestalten sind. Es ist das verständlich, wenn man die Entstehung des Mercuroacetates mit der Anwesenheit kleiner Mengen von Δ^1-Dihydronaphthalin begründet (vergl. den theoretischen Teil).

der Essigsäure gewaschen. Die Natronlauge ist trüb von Quecksilberoxyd und gibt beim Ansäuern einen geringen Niederschlag. Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet. Er enthielt 4 1/2 g einer halbfesten Masse, die stark nach Naphthalin roch. Sie wurde mit Petroläther (Sdp. 20—40°) angerieben. Ungelöst blieben ca. 0.25 g eines weißen Pulvers. Es krystallisiert aus Benzol in weißen kleinen Krystallen. Schmp. 189° unter Gasentwicklung zu einer trüben Schmelze, die an den Wänden rasch wieder erstarrt (über 180° etwas bräunlich). Der Körper ist in kalter wie in warmer Natronlauge trüb löslich, dabei tritt ein eigentümlicher an Isonitril erinnernder Geruch auf; bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Essigsäure entsteht ein Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Essigsäure wieder in Lösung geht. Beim Versetzen mit konzen-Salzsäure scheidet sich ein Öl ab, das wie Dihydronaphthalin riecht und in der Kälte erstarrt. Der weiße Körper scheint demnach ein zweites Einwirkungsprodukt des Quecksilbersalzes auf Δ^2-Dihydronaphthalin zu sein. Zur näheren Untersuchung reichte das zur Verfügung stehende Material nicht.

Der Petroläther enthielt 4 g eines Öls, in das Krystalle eingebettet waren. Sie wurden durch Filtration getrennt. Ausbeute 1 g. Schmelzpunkt ca. 75°; Mischprobe mit Naphthalin ergab Identität. Das Filtrat (2 1/2 g) wurde nicht weiter untersucht.

c) Zersetzung der Additionsverbindung.

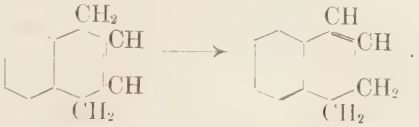
100 g so erhaltenes Quecksilbersalz wurden mit 400 ccm 30-prozentiger Salzsäure übergossen; das Salz zersetzt sich unter Abscheidung eines Öles. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, der Äther einigemale mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert; den Rückstand destilliert man am besten im Vakuum. Sdp. 94.5°, p = 17 mm. Ausbeute 30 g.

Das Destillat erstarrt vollständig zu einer krystallinischen, sehr spröden Masse. Eine Probe wurde auf Ton und sodann zwischen Filtrierpapier unter der Presse abgepreßt. Schmp.[1]) 24.3—24.7°. Das Pulver löst sich spielend in Petroläther (Sdp. 20—35°), krystallisiert aber nicht mehr, selbst in Kältemischung. In Methylalkohol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur (Handwärme) und krystallisiert beim Abkühlen in großen Blättern.

[1]) Der Schmelzpunkt wurde in einem Becherglas mit Wasser und Handrührer bestimmt; das Thermometer tauchte bis zur Marke + 5° ein.

Schmp.[1]) 24.5—25° scharf. Der Schmelzpunkt ändert sich auch nicht bei nochmaligem Umkrystallisieren[2]).

Darstellung von Δ^1-Dihydronaphthalin aus reinem Δ^2-Dihydronaphthalin.



Das Verfahren beruht auf den später mitgeteilten systematischen Versuchen.

10 g reines Δ^2-Dihydronaphthalin werden mit 30 ccm 5-prozentiger Natriumäthylatlösung im Einschmelzrohr eine halbe Stunde auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird mehrere Male zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Kohlenwasserstoff geht vollkommen konstant bei 84—85° (p = 12 mm) über. Willstätter und King[3]) geben an $Sdp._{16}$ 84.5° und von Auwers[4]) $Sdp._{16}$ 89°, $Sdp._9$ 78°. Er erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt bei —8 bis —9° (Thermometerkugel in der schmelzenden Masse), $d_4^{10.5}$ = 1.0331, woraus von Auwers[4]) $d_4^{20} = 0.995$ berechnet. Willstätter und King[3]) fanden $d_4^{20} = 0.997$ und von Auwers[4]) d_4^{20} = 0.997 und 0.996.

0.1589 g Sbst.: 0.5372 g CO_2, 0.1105 g H_2O.

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.20, » 7.78.

Der Kohlenwasserstoff riecht unangenehm und merklich intensiver als das Δ^2-Isomere; die wäßrig-alkoholische Lösung entfärbt Soda-alkalisches Permanganat; mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich der Kohlenwasserstoff braun und verharzt. Δ^1-Dihydronaphthalin bildet, wie sein Isomeres mit Naphthalin Mischkrystalle.

Bei Zusatz von 1.7 % Naphthalin stieg der Schmelzpunkt auf —4.5°.
» » » 20 » » » » » » ca. + 20°.
» » » 75 » » » » » » 48—54°.

[1]) vergl. Fußnote 1, S. 22.

[2]) Über die optischen Konstanten des so gereinigen Präparates vergl. v. Auwers, B. **46**, 2988 [1913].

[3]) B. **46**, 527 [1913].

[4]) B. **46**, 2988 [1913].

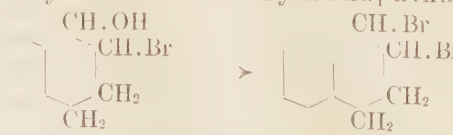
Dibromid des Δ^1-Dihydronaphthalins,

Man löst reinen Kohlenwasserstoff in ca. der 15-fachen Menge reinen Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs[1]), kühlt mit Kältemischung und tropft eine 10-prozentige Bromchloroformlösung unter ständigem Schütteln ein. Bei größeren Mengen wird vorteilhaft mit dem Rührer gearbeitet. Auch im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Addition momentan; die Bromfarbe bleibt scharf stehen, wenn die für 2 Atome berechnete Menge zugegeben ist. Bei gut geleiteter Operation tritt Bromwasserstoff nicht auf. Das Bromid hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fest und farblos. Man krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 25—40°), in dem das Bromid, vor allem in derbkrystallisierter Form, sich jedoch relativ langsam löst; besser verflüssigt man zunächst einmal mit möglichst wenig reinem Schwefelkohlenstoff, der das Bromid spielend löst, und gibt nicht zu viel niedrigsiedenden Petroläther zu. Eine event. hierbei zunächst auftretende Trübung wird durch rasches Schütteln mit Tierkohle entfernt. Das Dibromid bildet derbe, prismatische, undeutlich ausgebildete, matte Krystalle, die langsam wachsen; es ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. Die methylalkoholische Lösung reagiert nach kurzem Aufkochen stark sauer (Unterschied von dem Dibromid des Δ^2-Derivates). Schmp. 70—71° ohne Zersetzung.

0.1290 g Sbst.: 0.1948 g CO_2, 0.0410 g H_2O, 0.0710 g AgBr (Dennstedt).

$C_{10}H_{10}Br_2$. Ber. C 41.38, H 3.45, Br 55.17.
Gef. » 41.19, » 3.56, » 55.04.

Bildung von Δ^1-Dihydronaphthalindibromid aus dem Bromhydrin des Δ^1-Dihydronaphthalins,



In eine trockne Lösung von 3 g 1-Brom-2-Oxytetrahydronaphthalin[2]) in 40 ccm Benzol wurde unter Kühlung trockner Brom-

[1]) Der Schwefelkohlenstoff war frisch über Olivenöl destilliert.

[2]) Der Körper ist aus dem Dibromid von Hrn. Rohrbacher dargestellt und mir zu diesem Zweck überlassen worden.

wasserstoff eingeleitet; es trat sofort Trübung ein, die auf Zusatz von geschmolzenem Bromcalcium verschwand; etwas beim Einkühlen ausgefallenes Bromhydrin war in Lösung gegangen. Das Benzol wurde mit Bromwasserstoff gesättigt und blieb unter öfterem Umschwenken über dem Bromcalcium einige Stunden stehen. Der Bromwasserstoff wurde im Vakuum abgesaugt, dann wurde filtriert und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es blieben 4 g eines weißen Rücktstandes. Schmp. 68—70°; Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 69—70.5°.

Rückbildung von Δ^1-Dihydronaphthalin aus dem Dibromid,

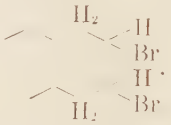
17.6 g fein gepulvertes Δ^1-Dihydronaphthalindibromid wurden zu 30 g Zinkfeile und 150 ccm absolutem Alkohol bei 30° rasch zugegeben. Nach kurzer Zeit setzte eine Reaktion ein, welche die Temperatur bis ca. 65° steigerte. Das Gemisch wurde jetzt $^3/_4$ Stunden in einem auf 55—60° gehaltenen Bade mit dem Rührer bewegt. Nach $^3/_4$ Stunden gab eine isolierte Probe jedoch mit der Kupferperle eine nicht unbeträchtliche Halogenreaktion; außerdem zeigte die alkoholische Lösung eine starke blaue Fluorescenz. Da die Halogenreaktion einer nach weiterer einstündiger Erwärmung entnommenen Probe nicht merklich schwächer geworden war, wurde der gebildete Kohlenwasserstoff in üblicher Weise mit Äther isoliert. Nur muß der Äther zur Entfernung des Alkohols gut mit Wasser gwaschen werden. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes, blau fluorescierendes Öl, das in Eis nicht erstarrte. Ausbeute: 8.3 g (ber. 7.9 g). Bei der Vakuumdestillation (p = 17 mm) gingen 5.45 g bei 90.5—91.5°; 1.15 g bei 95° über. Beide Fraktionen waren wasserhell, ohne Fluorescenz, vollkommen bromfrei und zeigten den typischen Geruch von Δ^1-Dihydronaphthalin; beide erstarrten in Kältemischung und schmolzen scharf bei — 9°.

Bromierung: 1.48 g verbrauchten unter Eiskühlung 60 ccm einer Bromchloroformlösung (3.07 g in 100 ccm), berechnet 59.2 ccm. Das Ende der Titration war vollkommen scharf, das Bromid hinterblieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum schneeweiß. 2.88 g nach dem Anreiben mit gekühltem Petroläther. Schmp. 68—69°; Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid:

68.5—70°; Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid: bereits bei 40° geschmolzen.

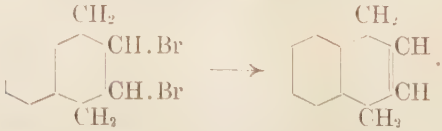
Die bromhaltige Verunreinigung des Rohprodukts war in dem gelbbraunen, stark fluorescierenden Destillationsrückstand enthalten, der nur insofern untersucht wurde, daß es nur ca. 1/4 der für Dihydronaphthalin berechneten Brommenge entfärbte. Willstätter und King schreiben nichts von einem derartigen Nebenprodukt. Der von ihnen beschriebene Versuch[1]) weicht darin etwas von den vorstehenden Angaben ab, daß sie das Dibromid in kleinen Portionen dem Reduktionsgemisch zufügten, wodurch sehr wohl die Abweichung verursacht sein könnte.

Dibromid des Δ^2-Dihydronaphthalins,



Zum Vergleich habe ich auch, ausgehend von reinem Δ^2-Dihydronaphthalin, das bereits von Bamberger und Lodter[2]) beschriebene Dibromid des Δ^2-Dihydronaphthalins dargestellt. Die von diesen Autoren angegebene Bromwasserstoffentwicklung trat nicht auf, ebenso fehlten die gelben öligen Nebenprodukte; es hängt das vermutlich damit zusammen, daß ich von ganz reinem Kohlenwasserstoff auszugehen in der Lage war. Das rohe Bromid war direkt fest und bestand aus feinen Nadeln. Aus Petroläther (Sdp. 25—40°) krystallisiert es in rasch anschießenden klaren glasglänzenden dünnen Prismen, die auch äußerlich durchaus verschieden sind von den Krystallen des oben beschriebenen Bromids. Schmp. 71.5—72°. Ein Gemisch aus ungefähr gleichen Teilen beider Bromide war bereits bei 35—40° geschmolzen. Die methylalkoholische Lösung bleibt auch bei längerem Kochen neutral.

Rückbildung von Δ^2-Dihydronaphthalin aus dem Dibromid.



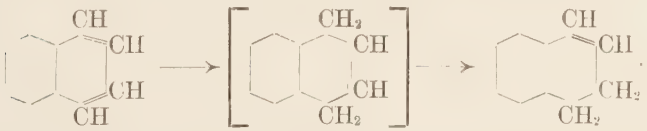
12.6 g feingepulvertes Δ^2-Dihydronaphthalindibromid wurden zu 21 g Zinkfeile und 100 ccm absolutem Alkohol auf einmal bei

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

30° zugegeben. Die Erscheinung und Weiterbehandlung waren gleich wie bei dem vorangehenden entsprechenden Versuch. Nach $^3/_4$ Stunden war eine isolierte Probe des Reaktionsproduktes absolut halogenfrei. Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde in üblicher Weise isoliert. Man erhielt das Roh-dihydronaphthalin direkt fest als schwachbräunliche Krystallmasse; ölige Anteile waren beim Abpressen auf Ton nicht zu bemerken. Schmp. 24.5—24.8° (Mischprobe!). Ausbeute 5.45 g (ber. 5.65 g). Die konzentrierte alkoholische Lösung gab mit Pikrinsäure keine Fällung.

Bromierung: 1.3 g wurden ohne weitere Reinigung in Chloroformlösung unter Eiskühlung bromiert. Verbrauch an Bromlösung (2.68 g in 100 ccm): 61 ccm, ber. 59.7 ccm. Der Endpunkt ist bei dem Δ^2-Derivat häufig nicht so scharf, wie bei dem Δ^1-Isomeren. Das Bromid hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum als schwach bräunliche Krystallmasse. 2.2 g nach dem Anreiben mit Petroläther. Schmp. 71—71.5°. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid: Bei 50° sofort geschmolzen; Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid: 71.2—72°.

Direkte Darstellung von Δ^1-Dihydronaphthalin aus Naphthalin,



45 g Naphthalin werden mit 68.4 g Natrium in genau der gleichen Weise reduziert, wie es im vorangehenden für die Darstellung des Δ^2-Derivates beschrieben ist. Sodann werden im Chlorcalciumbade ca. 300 ccm Alkohol unter Benutzung eines Kugelaufsatzes abdestilliert. Hierbei tritt die Umwandlung in das Δ^1-Isomere ein. Aus demselben Kolben wird sofort mit Wasserdampf destilliert. Zunächst wird der Alkohol abgeblasen, abgetrennt und in genau der gleichen Weise aufgearbeitet, wie es für die Darstellung des Δ^2-Isomeren beschrieben ist. Ausbeute 10 g. Wie beim Δ^2-Derivat wird auch die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes isoliert. Ausbeute 33 g. Sdp.$_{13}$ 86°. Dieses Rohprodukt[1]) enthält natürlich alle

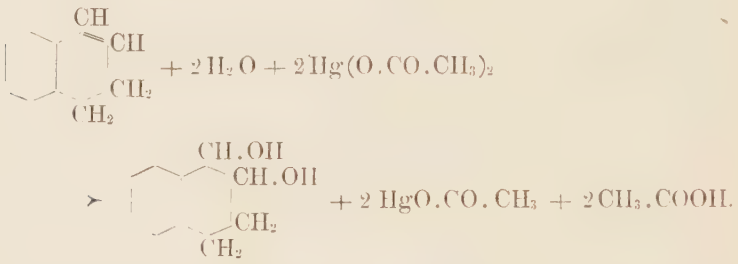
[1]) Bei einer so dargestellten Portion von rohem Dihydronaphthalin schieden sich nach dem Destillieren große blättrige Krystalle ab. Dieselben wurden zwischen gehärtetem Filtrierpapier getrocknet und sodann auf Ton abgepreßt. Schmp. 48—54°, 56° klar. 0.464 g wurden bromiert und verbrauchten

die Bestandteile, die auch in dem rohen Δ^2-Dihydronaphthalin enthalten sind und die dort durch die Behandlung mit Mercuriacetat abgetrennt wurden. Aus diesem Rohprodukt wird das Δ^1-Dihydronaphthalin als Dibromid abgeschieden.

30 g wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Rühren und Kühlen langsam mit einer etwa 15-prozentigen Brom-Schwefelkohlenstofflösung versetzt. Die Bromfarbe stand scharf nach Zusatz von 260 ccm = 33.28 g Brom, statt ber. für reines Δ^1-Dihydronaphthalin 37 g, entsprechend einem Gehalt von 89 %.

Der Schwefelkohlenstoff wurde im Vakuum abdestilliert. Der krystallinische Rückstand war stets etwas ölig. Er wurde mit Petroläther (Sdp. 20—40°) angerieben, filtriert und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 47 g Rohprodukt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40—60°) völlig rein ist.

Oxydation des Δ^1-Dihydronaphthalins mit Mercuriacetat,



Die Einwirkung von Quecksilberacetat auf den Kohlenwasserstoff wurde ursprünglich mit der Absicht untersucht, ihn dadurch von etwa noch unverändertem Δ^2-Dihydronaphthalin zu trennen,

14 ccm 1-prozentige Brom-Chloroformlösung, entsprechend einem Gehalt von 24 % an Dihydronaphthalin. Das Chloroform wurde im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein brauner, schmieriger Rückstand, der mit wenig Petroläther schon in Lösung ging. Der Petroläther wurde wieder abgesaugt und der ölige Rückstand direkt auf Ton gepreßt. Schmp. 40—45°, sehr unscharf. Das Reaktionsprodukt wurde daher im Vakuum auf 80° erhitzt. Dabei sublimierte Naphthalin; nach dem Abpressen auf Ton, Schmp. 66—68°; Mischprobe mit Naphthalin: 78—80°. Im Kölbchen blieb ein braunes Öl zurück, das in der Kälte erstarrte. Schmp. 59—62°. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid: 64°; Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid: 35—37°. Eine Probe wurde aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 67.5—68°. Es lag also in den Krystallen offenbar ein Gemisch von Naphthalin mit Δ^1-Dihydronaphthalin vor.

da nach den Angaben von Sand Δ^1-Styrole Quecksilberacetat nicht addieren.

9 g Δ^1-Dihydronaphthalin in 70 ccm Äther wurden mit einer Lösung von 25 g Mercuriacetat in 120 ccm Wasser 24 Stunden geschüttelt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther sorgfältig gewaschen und auf Ton gepreßt. Ausbeute 14 g. Er ist ein weißer Körper, der mit verdünnter Natronlauge schwarz wird, bis 250° nicht geschmolzen ist und sich in verdünnter Salpetersäure leicht löst. Benzol nahm bei zweistündigem Extrahieren nur ganz wenig ölige Substanz auf.

Die Umwandlung in das isomere Dihydronaphthalin ist unter den gewählten Bedingungen demnach praktisch vollständig. Der Äther enthielt noch unverändertes Δ^1-Dihydronaphthalin (isoliert $3^1/_2$ g vom Sdp. 92.5° bei 19 mm, Schmp. —8°). Diese gaben bei erneuter 24-stündiger Behandlung weitere Mengen der Quecksilberverbindung; auch dann war noch ein kleiner unangegriffener Rest vorhanden, der ebenfalls noch mit Quecksilberacetat reagiert. Die Umsetzung mit Mercuriacetat erfolgt also auch anscheinend quantitativ, aber wesentlich langsamer als bei dem Δ^2-Isomeren, wo die Bildung der Additionsverbindung nach 24-stündigem Schütteln beendet zu sein scheint. Der Quecksilbergehalt des Einwirkungsproduktes wurde in verdünnter salpetersaurer Lösung auf schnell-elektrolytischem Wege bestimmt.

Es wurden 1.0106 g Substanz in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und hiervon je 20 ccm analysiert (Analyse 2 und 3).

Zum Vergleich wurde käufliches Mercuroacetat analysiert. 1.1026 g wurden in 200 ccm gelöst und hiervon 40 ccm analysiert (Analyse 1).

Je 1.5 g der beiden Präparate wurden in je 90 ccm Eisessig durch 10 Minuten langes Kochen gelöst. In beiden Fällen trat geringe Dunkelfärbung durch Quecksilberabscheidung ein, doch war diese bei dem neuen Quecksilbersalz stets etwas stärker; aus beiden Lösungen krystallisierten gleich aussehende, perlmutterglänzende Blättchen; sie wurden mehrere Male mit Essigsäure und Äther gewaschen, zerkleinert, im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet[1]) und analysiert (Analysen 4—7).

[1]) Einmal versuchte ich die Körper zur schnelleren Entfernung der Essigsäure im Vakuum im Benzolbad zu trocknen; bei beiden Substanzen trat Bräunung auf.

	Substanz	Gef. Quecksilber	Quecksilber
	g	g	%
1. Käufliches Mercuroacetat	0.2205	0.1682	76.28
2. Unbekanntes Quecksilbersalz . .	0.2028	0.1531	75.76
3. Unbekanntes Quecksilbersalz . .	0.2021	0.1520	75.23
4. Mercuroacetat (umkrystallisiert) .	0.2145	0.1631	76.04
5. Mercuroacetat (umkrystallisiert) .	0.2216	0.1693	76.40
6. Unbekanntes Quecksilbersalz (umkrystallisiert)	0.2176	0.1663	76.43
7. Unbekanntes Quecksilbersalz (umkrystallisiert)	0.2166	0.1651	76.23
Ber. für Mercuroacetat	—	—	77.20

Auf Grund dieser Analysen, des Schmelzpunktes, sowie des Verhaltens gegen Natronlauge und verdünnte Salpetersäure liegt also Quecksilberoxydulacetat vor; das Mercuriacetat wird nicht addiert, sondern reduziert und oxydiert dabei den Kohlenwasserstoff zu einem Glykol (über seine Isolierung vgl. S. 49). Auch der bei der Extraktion des Additionsproduktes von Mercuriacetat an Δ^2-Dihydronaphthalin bleibende Rückstand (vgl. S. 21) verhält sich ebenso; er wird mit Natronlauge schwarz, ist bei 250° nicht geschmolzen und löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, ist also ebenfalls Mercuroacetat. Bei der Extraktion von 40 g des Additionsproduktes (das bei einer regulär verlaufenden Reduktion erhalten wurde, s. Anm. 3, S. 21) erhielt ich im Durchschnitt (von 8 Versuchen) 2 g unlösliches Mercuroacetat; bei den einzelnen Versuchen schwankte die Menge ca. von 1.5—2.5 g. Daß diese Bildung von Mercuroacetat mit großer Wahrscheinlichkeit auf Anwesenheit von Δ^1-Dihydronaphthalin im Rohdihydronaphthalin beruhen muß, ergibt sich daraus, daß 100 ccm Äther 24 Stunden mit einer Lösung von 30 g Mercuriacetat in 150 ccm Wasser (die üblichen Bedingungen) geschüttelt, nur einen minimalen Niederschlag ergaben. Ebenso gab eine ätherische Lösung von Naphthalin keinen nennenswerten Niederschlag; über das Verhalten von Tetrahydronaphthalin vgl. später.

Systematische Versuche über die Umwandlung von Δ^2-Dihydronaphthalin in Δ^1-Dihydronaphthalin,

Bei den folgenden Vergleichsversuchen wurden je 5 g über das Quecksilbersalz gereinigtes Δ^2-Dihydronaphthalin mit Natrium-

äthylatlösung verschiedener Konzentration im Einschmelzrohr im Schießofen erhitzt. Bei kürzer dauernden Versuchen wurde das Rohr in einen auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Petroleumschießofen geschoben und aus dem heißen Ofen herausgenommen und in die Kälte gestellt.

Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte stets in der gleichen Weise: Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wurde mehrmals zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und auf ca. 100 ccm konzentriert. Die ätherische Lösung wurde dann mit einer wäßrigen Lösung von Mercuriacetat (15 g in 100 ccm Wasser) 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der Niederschlag wurde an der Pumpe abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet, gewogen und mit ca. 100 ccm Benzol im Extraktionsapparat behandelt. Das auskrystallisierte Additionsprodukt und das in der Hülse verbleibende Quecksilberoxydulacetat gaben ein Maß für die mehr oder weniger weit vorgeschrittene Schiebung der Doppelbindung.

Die ätherischen Lösungen wurden zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Eine geringe, hierbei auftretende schwarze Fällung und Rötung der Lösung wurde nicht beachtet. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet, auf dem Wasserbade konzentriert[1]) und zuletzt an der Pumpe völlig abgesaugt. Die weitere Behandlung des Ätherrückstandes war verschieden, je nachdem Schiebung eingetreten war oder nicht, was ja durch die isolierten Quecksilberverbindungen festgestellt war. War keine Schiebung eingetreten, so war die Weiterbehandlung die gleiche wie bei der Darstellung von Δ^2-Dihydronaphthalin[2]). War teilweise oder vollständige Schiebung eingetreten, so blieben, da die Umsetzung von Δ^1-Dihydronaphthalin mit Mercuriacetat in 24 Stunden noch nicht beendet ist, als Rückstand noch unverändertes Δ^1-Dihydronaphthalin, Glykol (vgl. S. 28) und event. geringe Mengen des isomeren Quecksilbersalzes, das bei der Einwirkung des Mercuriacetates auf Δ^2-Dihydronaphthalin entsteht und dort bereits erwähnt ist. Zur Trennung wurde der Rückstand mit Petroläther (Sdp. 20—40°) angerieben. Ungelöst blieb das Glykol und event. das erwähnte Quecksilbersalz. In den Petroläther ging der Kohlenwasserstoff, der nach der Ent-

[1]) War partielle Schiebung eingetreten, so fiel beim Einengen des Äthers das isomere Quecksilbersalz von Δ^2-Dihydronaphthalin aus, das abfiltriert wurde (s. S. 22).

[2]) s. S. 21.

fernung des Lösungsmittels bromiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Dibromids in jedem Falle identifiziert wurde.

I. 15 ccm 5-prozentige Natriumäthylatlösung; Erhitzungsdauer: $^1/_2$ Stunde auf 150°. Gebildete Quecksilberverbindung: 6 g. In das Benzol gingen nur minimale Mengen Öl. Ungelöst blieben $5^1/_2$ g Mercuroacetat. Die Schiebung ist also vollständig.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung erstarrte über Nacht in der Kälte zum Teil zu einer öligen Masse, die mit Petroläther angerieben wurde. Vom Petroläther ungelöst blieben 0.9 g etwas schmieriges Glykol.

Im Petroläther verblieben 2.1 g Δ^1-Dihydronaphthalin. 1.3 g wurden in 20 ccm Chloroform bromiert. Verbraucht wurden 13 ccm 10-prozentiger Bromlösung statt berechnet 17 ccm. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der braune Rückstand mit Petroläther (Sdp. 20—40°) angerieben, wobei eine geringe ölige Trübung auftrat. Ausbeute 1.8 g. Schmp. 68—69°; Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid $68^1/_2$—70°; Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid 40—42°.

II. Wie Versuch I. Erhitzungsdauer $^1/_2$ Stunde auf 130—140°. Ausbeute an Quecksilberverbindung 6 g. In Benzol ging nur eine minimale Menge Öl; ungelöst blieben $5^1/_2$ g Mercuroacetat. Als Rückstand vom Äther blieben $2^1/_2$ g. Von Petroläther ungelöst blieben geringe Mengen Glykole (sehr klebrig und an dem Kolben anhaftend, darum nicht weiter untersucht). Aus dem Petroläther wurden $2^1/_2$ g Kohlenwasserstoff isoliert.

Bromierung: Verbraucht wurden $25^1/_2$ ccm 10-prozentiger Brom-Chloroformlösung statt 33 ccm. Ausbeute $3^1/_2$ g Dibromid. Schmp. 67—69°; Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 69—71.5°; Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid im Bad von 40° geschmolzen.

III. Einstündiges Erhitzen mit 30 ccm siedender 5-prozentiger Natriumäthylatlösung im offenen Gefäß am Rückflußkühler. Temperatur des Ölbades 110°; Siedepunkt der Lösung 87° (Thermometer in der Flüssigkeit). Ausbeute an Quecksilberverbindung 15 g, die von Benzol bis auf 0.15 g Mercuroacetat gelöst wurden. Schmp. 122—123°. Da demnach keine Schiebung eingetreten war, wurde die ätherische Lösung nicht aufgearbeitet.

IV. Einstündiges Erhitzen mit siedender 10-prozentiger Natriumäthylatlösung. Sonstige Bedingungen wie Versuch III. Temperatur des Ölbades 117—119°. Temperatur der Flüssigkeit 100 bis 105°. Die Lösung nahm eine tiefgelbe Färbung an. Isoliert wurden $5^1/_2$ g bräunliches Mercuroacetat. In das Benzol ging nur eine minimale Menge Öl.

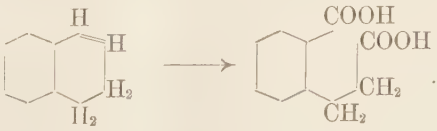
Der tiefbraune Äther hinterließ 3 g eines bräunlichen Öls, das beim Anreiben mit Petroläther (Sdp. 20—40°) eine Fällung gibt. Ungelöst blieben ½ g Glykol. In dem Petroläther waren 2½ g Kohlenwasserstoff gelöst, die 27 ccm 10-prozentiger Bromlösung statt berechnet 33 ccm verbrauchten. Ausbeute 3.7 g Dibromid. Schmp. 66—68°; Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 67—69°; Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid im Bade von 46° geschmolzen.

V. Einstündiges Erhitzen mit 30 ccm 5-prozentiger Natriumäthylatlösung auf 100—105° im Einschmelzrohr. Erhalten wurden 9 g Quecksilberverbindung. Davon wurden mit Benzol extrahiert 6½ g. Schmp. 123—124°. Ungelöst blieben 1½ g Mercuroacetat. Die Mutterlauge enthielt ½ g eines dicken Öles.

Beim Einengen des wie üblich behandelten Äthers fiel ein Niederschlag (½ g). Schmp. 188—189°, anscheinend das isomere Quecksilbersalz aus Δ^2-Dihydronaphthalin[1]). Der Äther wurde sodann vollständig abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther (Sdp. 20—40°) angerieben. Ungelöst blieben ½ g Glykol, das etwas schmierig war. Im Petroläther gelöst waren 0.9 g Δ^1-Dihydronaphthalin, die bei der Bromierung 9 ccm 10-prozentiger Bromlösung (ber. 11 ccm) verbrauchten. Ausbeute 0.7 g Dibromid. Schmp. 67—68½°, braun. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 68—70°; mit Δ^3-Dihydronaphthalindibromid: im Bad von 52° geschmolzen.

VI. 5 g Kohlenwasserstoff wurden mit 10 Tropfen Triäthylamin 1 Stunde 5 Minuten auf 130—140° im Rohr erhitzt. Das braun gefärbte, in der Kälte vollständig erstarrende Reaktionsprodukt ergab mit Mercuriacetat 13 g Quecksilberverbindung. Von Benzol extrahiert wurden 10.5 g. Schmp. 122—123°. Nicht extrahiert blieben 0.1 g Mercuroacetat. Beim Abdestillieren des Benzols blieben 0.7 g in Öl eingebettete Krystalle vom Schmp. 119—121°.

Hydrozimt-*o*-carbonsäure aus Δ^1-Dihydronaphthalin,



7 g Kohlenwasserstoff wurden mit 400 ccm Wasser emulgiert und unter ständigem Rühren mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 23 g Permanganat (ber. für 3 Atome Sauerstoff) bei

[1]) s. S. 22.

+7° bis +10° tropfenweise versetzt; das Permanganat wurde anfangs momentan, gegen Ende etwas langsamer verbraucht. Ich löste den Braunstein mit Bisulfit und schüttelte die auf Tropäolin neutral reagierende Lösung mit Äther aus; es wurden so 2.2 g eines Öls isoliert, das im wesentlichen aus unangegriffenem Kohlenwasserstoff bestand; er war gelbbraun gefärbt.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde jetzt stark angesäuert und einmal mit ½ l Äther durchgeschüttelt; weiteres Ausäthern der mit Natriumsulfat gesättigten Lösung lieferte noch 1.23 g einer braunen, etwas schmierigen Säure, die stechend roch (beigemengte Ameisensäure?); sie wurde nicht näher untersucht.

Der die Hauptmenge der Säure enthaltende Äther wurde konzentriert, bis sich in der Hitze Krystalle abzuscheiden begannen, und lieferte 2.5 g einer in schönen Nädelchen krystallisierten Säure. Schmp. 162—164°. Die in der ätherischen Mutterlauge gelösten Anteile (1.5 g) bestehen zum Teil aus der gleichen Säure, die aber durch braune, unter heißem Wasser schmelzende Produkte verunreinigt ist; auch den erwähnten stechenden Geruch zeigt der Rückstand. Die Säure gab mit Resorcin und Schwefelsäure nur minimale Fluorescein-Reaktion. Sie wurde zur Reinigung dreimal aus je 50 ccm Wasser, das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert und schießt daraus in äußerst charakteristischen, prächtigen, mehrere Zentimeter langen, glasglänzenden, dünnen Prismen an, die unregelmäßig durcheinander wachsen und äußerst spröde sind[1]). Die Krystallisation ist vollkommen einheitlich. Schmp. 166—167°[2]) konstant, bei 160° beginnt minimales Sintern; die Schmelze ist bei 160° bereits wieder krystallisiert. Ausbeute 1.4 g.

0.1112 g Sbst.: 0.2511 g CO_2, 0.0487 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.59, » 4.90.

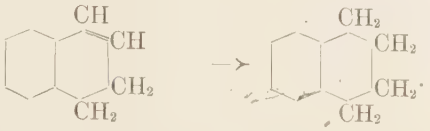
Ein direktes Vergleichspräparat stand nicht zur Verfügung.

[1]) Zuweilen mischen sich plötzlich Blättchen bei, die aber unschwer als Verwachsungen zu erkennen sind; ich habe mich an ausgelesenen Proben überzeugt, daß sie genau den gleichen Schmelzpunkt haben, und daß sie bei erneutem Umkrystallisieren aus Wasser wieder in Nadeln anschießen. Auch in der Literatur finden sich ähnliche Angaben (vgl. z. B. B. **21**, 1120 [1886]). Aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, die sehr verdünnt waren, schieden sich geringe Mengen kleiner, wohlausgebildeter und stark glänzender Krystalle von ausgesprochenem tafelförmigem Habitus ab, die ebenfalls aus der gleichen Säure bestanden.

[2]) In der Literatur findet sich meist angegeben 165—166°.

Schmelzpunkt, Analyse und die mit den Angaben der Literatur übereinstimmenden, so charakteristischen äußeren Eigenschaften des Körpers stellen die Identität mit Hydrozimt-*o*-carbonsäure außer Zweifel.

Tetrahydronaphthalin aus Δ^1-Dihydronaphthalin,



1. Mit Natrium und Äthylalkohol.

Zu 15.2 g in dünne Scheiben geschnittenem Natrium, in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben, wurden 10 g Δ^1-Dihydronaphthalin in 200 ccm absolutem Alkohol auf einmal zugegeben. Nach beendeter Einwirkung wurden 100 ccm Alkohol nachgegeben und weitere 5 g Natrium nach und nach eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise mit Äther isoliert; es bildete eine wasserklare Flüssigkeit, die konstant bei 91.5 bis 92.5° (p = 19—20 mm) überging. Ausbeute 7.5 g.

0.1519 g Sbst.: 0.5051 g CO_2, 0.1227 g H_2O.

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.
Gef. » 90.69, » 9.04.

Der Kohlenwasserstoff roch sehr unangenehm, doch muß es nach den im Folgenden mitgeteilten Ergebnissen dahingestellt bleiben, inwieweit der Geruch auf geringe Mengen von Dihydronaphthalin zurückzuführen ist.

Die von Bamberger und Kitschelt[1]) als charakteristische Eigenschaft des Tetrahydronaphthalins beschriebene, von einer Gelbfärbung begleitete leichte Autoxydierbarkeit zeigte das Präparat nicht; Proben, die zu diesem Zweck in Schalen der Luft ausgesetzt wurden, blieben farblos[2]).

---

[1]) B. **23**, 1561 [1890].

[2]) Vielleicht beruht dieser Widerspruch nur auf Unterschieden in der Belichtung, da nach Untersuchungen von Weger (B. **36**, 309 [1903]) gerade die Autoxydation von Hydrinden und Tetrahydronaphthalin durch Licht außerordentlich beschleunigt wird und bei völligem Lichtabschluß sogar völlig ausbleibt. Unser Versuch wurde an trüben Wintertagen ausgeführt. Mit konzentrierter H_2SO_4 (vergl. Weger, loc. cit.) wurde unser Präparat sofort citronengelb, was aber durch den Gehalt an Dihydroderivat bedingt sein könnte.

Soda-alkalische Permanganatlösung wurde von dem in Wasser suspendierten Kohlenwasserstoff momentan entfärbt[1]); auch hierfür könnte der durch die Bromierung nachgewiesene geringe Gehalt an Dihydroverbindung verantwortlich sein.

a) Verhalten gegen Brom. 1 g wurde genau nach der für die Darstellung der Dibromide gegebenen Vorschrift bromiert. Nur wenige Tropfen der Bromlösung wurden momentan entfärbt; als die Bromfarbe deutlich stand, war 1 ccm zugegeben (ber. für 2 Atome Brom 13 ccm). Weiteres Brom wurde nur sehr langsam aufgenommen. 5 Tropfen benötigten ca. 10 Minuten zur Entfärbung. Erst als die Temperatur auf $+ 10^0$ bis $+ 12^0$ gestiegen war, erfolgte wieder ein rascher, aber von starker Bromwasserstoffentwicklung begleiteter Verbrauch an Brom[2]). Danach dürfte das Reduktionsprodukt höchstens 5—7 % unverändertes Dihydroprodukt enthalten haben.

b) Verhalten gegen Mercuriacetat. 4 g wurden in 40 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 15 g Mercuriacetat in 50 ccm Wasser 24 Stunden geschüttelt. Es bildete sich ein geringer Niederschlag von Mercuroacetat, der abfiltriert wurde. Ausbeute 0.7 g. Das klare Filtrat noch einmal 24 Stdn. geschüttelt, ergab eine weitere Fällung von Mercuroacetat, die abfiltriert wurde. Ausbeute 0.07 g. Das Filtrat noch 3-mal je 24 Stunden geschüttelt und sodann filtriert, ergab jedesmal eine geringe Fällung von Mercuroacetat. Dies Verhalten stimmt vollständig mit dem von Δ^1-Dihydronaphthalin überein, dessen Umsetzung mit Mercuriacetat wir weiter oben beschrieben haben (S. 28) und das, wie aus diesem und dem vorangegangenen Versuch folgt, in geringer Menge dem Tetrahydronaphthalin beigemischt ist.

2. Mit Palladium und Wasserstoff.

12 g Δ^1-Dihydronaphthalin wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit 65 ccm Wasser und mit 5 ccm Palladium[3]) versetzt. Das Ganze wurde unter einer Atmosphäre Wasserstoffüberdruck in dem von Straus[4]) beschriebenen Apparat mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 1½ Stunden war die Reduktion beendet; weitere Druckabnahme fand nicht statt, auch nicht, als

[1]) In der Literatur finden sich nur die Angaben über das Verhalten gegen saure Permanganatlösung, die momentan oxydiert wird (vergl ebenda S. 1562).

[2]) Vergl. Bamberger und Kitschelt, loc. cit. S. 1562.

[3]) Darsgestellt nach Skita, B. **45**, 3579 [1912].

[4]) A. **393**, 299 [1912].

erneut 3 ccm des Sols zugegeben wurden. Das Reduktionsprodukt wurde in üblicher Weise isoliert. Der Alkohol aus der ätherischen Lösung wurde durch viel Wasser ausgeschüttelt, der farblose Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Das Tetrahydronaphthalin siedet bei 96°, p = 21 mm; v. Auwers[1]) gibt an: $Sdp._{17} = 90.8—91.2°$ und $d_4^{20} = 0.971$. Es ist fast geruchlos und bleibt auch bei längerem Stehen vollständig farblos. Eine wäßrige Permanganatlösung wird von einer alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs nicht momentan entfärbt; das Gleiche gilt für eine Lösung von Brom in Chloroform; erst bei einigem Stehen tritt in beiden Fällen Reaktion ein.

Mit Quecksilberacetat reagiert der Kohlenwasserstoff nicht: 1 g Tetrahydronaphthalin wurde in Äther gelöst und wie üblich mit einer wäßrigen Lösung von Mercuriacetat, der etwas verdünnte Essigsäure zugesetzt war[2]), 8 Stunden geschüttelt.

Die Lösungen blieben vollständig klar.

Tetrahydronaphthalin aus Δ^2-Dihydronaphthalin,

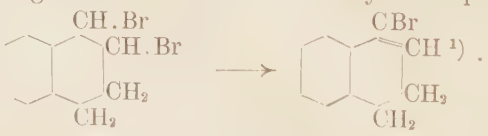
Der Versuch wurde angesetzt, um festzustellen, ob bei der Reduktion von Δ^1-Dihydronaphthalin und Δ^2-Dihydronaphthalin Unterschiede in Bezug auf die Reduktionsgeschwindigkeiten eintreten. Es wurden daher 10 g des Kohlenwasserstoffes unter genau den gleichen Bedingungen reduziert, wie es für das Δ^1-Derivat angegeben ist. Da bei der verwendeten Apparatur (vergl. den a. O.) der Druck nicht konstant gehalten wird, sondern jeweils von 2 Atm. auf 1 Atm. zurückgeht, ist nur ein sehr roher Vergleich möglich. In der folgenden Tabelle ist für die beiden Kohlenwasserstoffe die Druckabnahme mit der Zeit, gemessen an dem Stand des willkürlichen Manometers, zusammengestellt. Die Striche bedeuten jeweilige erneute Füllung des Gefäßes auf 1 Atm. Überdruck. 131 bezw. 80 entsprechen dem Stand des Manometers bei 2 bezw. 1 Atm. Druck.

[1]) B. **42**, 2989 [1913].

[2]) Der Zusatz von Essigsäure ist hier nötig, da sich schon beim Schütteln von reinem Äther mit der Quecksilberacetatlösung Quecksilberoxyd abschied. Bei den früher beschriebenen Reaktionen mit Δ^1- bezw. Δ^2-Dihydronaphthalin entsteht bei der Reaktion freie Essigsäure.

Δ^1-Dihydronaphthalin		Δ^2-Dihydronaphthalin	
Zeit	Druck	Zeit	Druck
	131 mm		131 mm
5 Minuten	109 »	6 Minuten	119 »
10 »	90 »	12 »	103 »
15 »	80 »	18 »	83 »
		19 »	80 »
	131 mm	6 Minuten	131 mm
5 Minuten	113 »	12 »	122 »
14 »	80 »	15 »	105 »
		21 »	98 »
			80 »
	131 mm		131 mm
		6 Minuten	120½ »
		12 »	108½ »
		18 »	96½ »
15 Minuten	80 »	24 »	87 »
		27 »	84½ »
		33 »	83½ »
		36 »	83 »
	131 mm		131 mm
11 Minuten	108 »		
30 »	107 »	15 Minuten	131 »
41 »	107 »		
	131 mm		131 mm
32 Minuten	131 »	25 Minuten	131 »

Darstellung von Monobrom-Δ^1-Dihydronaphthalin.



Nach mehreren Vorversuchen gab das folgende Verfahren die besten Resultate:

15 g Δ^1-Dihydronaphthalindibromid werden am Rückflußkühler im Vakuum erhitzt. Als Kühlerrohr verwendet man am besten das Rohr eines Fraktionierkölbchens, wobei das Kölbchen an sich noch als Sicherheitsvorlage dient. Die Badtemperatur wurde bei 13 mm zunächst auf 130° gehalten, dann wurde der Druck auf 50 mm herabgesetzt und die Badtemperatur auf 175° gesteigert. Bei 130° beginnt eine Gasentwicklung, die sich auch an einer plötzlichen Gasentwicklung zeigt; dabei färbt sich die Masse gelb bis braun. Nach dreistündigem Erhitzen, nachdem die Gasentwick-

[1]) Über die Stellung des Broms vergl. den theoretischen Teil.

lung anscheinend nachgelassen hatte, wurde der Versuch unterbrochen; beim Öffnen des Apparats entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Das Reaktionsprodukt wurde nun im Vakuum destilliert. Bis 200° gingen 7 g über. Im Kölbchen blieb ein gelber halogenfreier Rückstand zurück. Durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum wurde das Destillat in die folgenden Fraktionen gespalten. p = 17 mm: 1. Vorlauf. Siedepunkt bis 130°,
2. Mittelfraktion. Sdp. 144—146° = 4 g (Hauptmenge),
3. geringer, fester Rückstand.

Die Mittelfraktion ging bei nochmaliger Destillation konstant als farbloses Öl über. Sdp. 144—146° bei 17 mm Druck.

0.2505 g Sbst.: 0.5288 g CO_2, 0.0985 g H_2O.
0.2688 g Sbst.: 0.2429 g AgBr.

$C_{10}H_9Br$. Ber. C 57.41, H 4.31, Br 38.28.
Gef. » 57.55, » 4.40, » 38.46.

Das Bromid bildet ein farbloses Öl, das sich bei längerem Stehen dunkel färbt. Soda-alkalische Permanganatlösung wird von der alkoholischen Lösung momentan entfernt.

1 g wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 8 ccm 10-prozentiger Brom-Schwefelkohlenstofflösung versetzt. Nach 2-tägigem Stehen ist merklich Brom absorbiert worden. Beim Öffnen entwich viel Bromwasserstoff. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt. Zurück blieb ein dickes Öl, das sehr schwer in Alkohol und Äther löslich ist. Beim Versuch, das Öl im Vakuum zu destillieren, erstarrten die zuerst übergehenden Anteile; bei weiterem Destillieren löste sich alles wieder. Zur näheren Untersuchung reichte das zur Verfügung stehende Material nicht aus.

Der Vorlauf. Aus dem Vorlaufe schieden sich wenige Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt wurden und bei 70° ziemlich unscharf schmolzen. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid bei 45° geschmolzen. Mischprobe mit Naphthalin 73—76°. 1.1 g des von den Krystallen abgetrennten Vorlaufs wurden bromiert; verbraucht wurden 5 ccm 10-prozentiger Brom-Schwefelkohlenstofflösung, entsprechend 40 % der Theorie, auf reines Dihydronaphthalin berechnet. Das Bromierungsprodukt bestand aus in Öl eingebetteten Krystallen; sie wurden, wie üblich durch Anreiben mit Petroläther isoliert. Ausbeute 0.2 g. Schmp. 65—68°. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 68—70°. In dem Vorlauf lag also offenbar ein Gemenge von Naphthalin und Δ^1-Dihydronaphthalin vor, deren Entstehung durch Abspaltung von Brom bezw. Bromwasserstoff leicht verständlich ist. Der feste Rückstand war bromfrei und gelb gefärbt; er war ein wenig ölig. Aus Eisessig läßt er sich umkrystalltsieren, doch bleibt er auch dann noch ein wenig ölig.

Einwirkung von Methylalkohol auf das Dibromid des Δ^1-Dihydronaphthalins.

1. Bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat = (1-Methoxy-2-brom-Tetrahydronaphthalin),

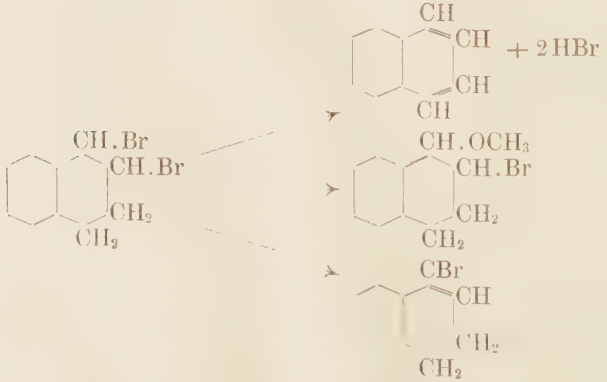
10 g Δ^1-Dihydronaphthalindibromid wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und unter Zusatz von 5 g Magnesit am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Die Masse stößt sehr und färbt sich allmählich braun. Das Reaktionsprodukt wurde in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei die braune Farbe verschwand; die ölige Fällung wurde ausgeäthert und der Äther zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit Wasser geschüttelt. Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Zurück blieben 7½ g eines ketonähnlich riechenden Öls. Es wurde im Vakuum destilliert. Sdp. 154—156° bei 13 mm ohne Vor- und Nachlauf. Die folgende Analyse bezieht sich auf eine mittlere Fraktion.

0.3426 g Sbst: 0.6855 g CO_2, 0.1600 g H_2O.
0.2292 g Sbst.: 0.1797 g AgBr.

$C_{11}H_{13}OBr$. Ber. C 54.77, H 5.4, Br 33.19.
Gef. » 54.58, » 5.23, » 33.36.

Beim Stehen färbte sich das Öl von oben allmählich gelb und dann braun; es hatte einen ganz schwachen Estergeruch.

2. Einwirkung von Natriummethylat,



10 g Δ^1-Dihydronaphthalindibromid (1 Mol.) wurden in 180 ccm 1-prozentigen Natriummethylats (2⅓ Mol.) gelöst und 1 Stunde auf

dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Äther verdünnt; der Äther wiederholt mit Wasser gewaschen und sodann über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, zuletzt an der Pumpe. Es blieb ein bräunliches, ketonartig riechendes, halogenhaltiges Öl. Ausbeute aus 20 g: 11 g. Dieselben wurden im Vakuum bei 18 mm Druck destilliert. Bei 110° ging ein Öl über, das sofort erstarrte und den Apparat verstopfte, so daß die Destillation mehrfach unterbrochen werden und die feste Masse aus dem Destillationsrohr mit Äther herausgelöst werden mußte. Der Äther hinterließ in Öl eingebettete Krystalle, die auf Ton abgepreßt wurden. Schmp. 76—78°. Mischprobe mit Naphthalin: 76—78°. Nachdem das Naphthalin entfernt war, destillierte von 140—162° ein gelbes, halogenhaltiges Öl (Hauptmenge bei 155°). Im Kölbchen blieb nur ein ganz geringer Rückstand.

Die Fraktion vom Sdp. 140—160° wurde noch einmal destilliert (p = 14 mm). Bis 150° ging noch etwas naphthalinhaltiges Öl über; dann destillierte von 153—156° ziemlich konstant ein fast farbloses Öl. Ausbeute 8 g. Es färbte sich beim Stehen von oben her braun. Bei nochmaliger Destillation ging das Öl jetzt konstant bei 154.5—156° über (p = 14 mm), Hauptmenge bei 154.5°. Zur Analyse wurde eine Mittelfraktion herausgefangen.

0.4804 g Sbst.: 0.9887 g CO_2, 0.2315 g H_2O.
0.6228 g Sbst.: 1.2893 g CO_2, 0.2967 g H_2O.
0.2074 g Sbst.: 0.1661 g AgBr.

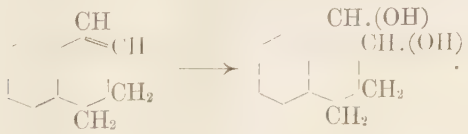
$C_{10}H_{13}OBr$ (Methoxybromtetrahydronaphthalin).
Ber. C 54.77, H 5 4, Br 33.19.

$C_{10}H_9Br$ (Monobromdihydronaphthalin).
Ber. C 57.41, H 4.31, Br 38.28.
Gef. » 56.13, » 5.38, » —
» » 56.46, » 5.33, » 34.08.

Es lag in dem Öl also im wesentlichen Methoxybromtetrahydronaphthalin vor, dem etwas Monobromdihydronaphthalin beigemengt sein dürfte.

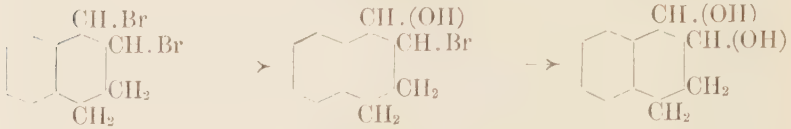
1.2-Dioxy-tetrahydronaphthaline.

(Glykole aus Δ^1-Dihydronaphthalin.)



I. Glykol vom Schmp. 112—113° (cis-Cis-glykol).

a) Darstellung aus dem Bromhydrin des Δ^1-Dihydronaphthalins,



Das Bromhydrin wurde nach einer Vorschrift von Rohrbacher[1]) dargestellt.

10 g umkrystallisiertes Produkt (Schmp. 111—112°) werden mit 250 ccm Wasser und 4 g Kali 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt färbt sich braun und hat deutlich den Geruch nach Δ^1-Dihydronaphthalin; doch konnte durch Wasserdampfdestillation kein Kohlenwasserstoff abgetrieben werden. Die Lösung wird von einer geringen Menge geschmolzenen, unangegriffenen Bromhydrins abgegossen, konzentriert, mit Natriumsulfat gesättigt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Beim Ansäuern scheidet sich eine rötliche Fällung ab. Der braune Äther wird mit Natronlauge gewaschen, wobei die braune Substanz in die Natronlauge geht, und über Natriumsulfat getrocknet. Er hinterläßt 4 g eines braun gefärbten, ein wenig öligen Körpers, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol vollkommen rein ist.

Schmp. 112—113° (111° sintern). Das Glykol krystallisiert in langen, weißen, weichen Nadeln, die sich auf Ton seidig verreiben. Zur Analyse wurden sie bei 60° im Vakuum getrocknet.

0.1811 g Sbst.: 0.4871 g CO_2, 0.1189 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.
Gef. » 73.37, » 7.34.

Es erwies sich zweckmäßig, keine größeren Mengen von Bromhydrin auf einmal zu verarbeiten, da die Ausbeuten an Glykol schlechter werden und größere Mengen von Schmieren auftreten. So erhielt ich aus 20 g Bromhydrin 4½ g Glykol und außerdem 4 g braune Schmiere, während ich im Durchschnitt von mehreren Versuchen aus 10 g Bromhydrin 3 g Glykol und 3 g ölige Nebenprodukte erhielt.

Die in Natronlauge löslichen Nebenprodukte lassen sich nach dem Ansäuern, wobei wieder eine feste, rötliche Fällung auftritt,

[1]) Privatmitteilung.

mit Äther isolieren. Es blieben 0.6 g eines braunen, dicken, halogenfreien Öls zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

b) Direkte Darstellung aus Δ^1-Dihydronaphthalindibromid mit wäßrigem Alkali.

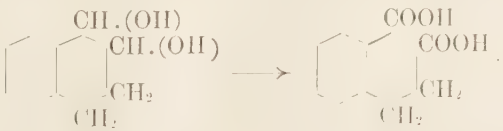
10 g Δ^1-Dihydronaphthalindibromid werden mit einer wäßrigen Lösung von 6 g Kali in 300 ccm Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei tritt Braunfärbung und allmähliche Lösung des Dibromids ein. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein braunes Öl über, das nach Δ^1-Dihydronaphthalin roch und mit Äther gesammelt wurde ($1^1/_2$ g). Dasselbe wurde direkt bromiert. Infolge der dunklen Farbe des Öls konnte der Endpunkt der Bromierung nicht festgestellt werden, darum wurden 20 ccm 10-prozentiger Bromlösung (theoretische Menge) zugesetzt. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der weder bei mehrtägigem Stehen, noch beim Anreiben mit Petroläther erstarrte.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Natriumsulfat gesättigt und gut ausgeäthert. Der Äther wird über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es bleibt ein dunkel gefärbtes Öl (2 g) zurück, das beim Anreiben mit Benzol zu den weißen Nadeln des Glykols erstarrte. Ausbeute: 1 g. Schmp. 111—112°, ab 109° schwach sintern.

Die alkalische, von dem Glykol befreite Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die grüngelbe Fällung in Äther aufgenommen; sie hinterblieb als braune, nach β-Naphthol riechende, halbfeste Masse, die sich in Benzol löste.

Die Reaktion geht also noch weniger glatt wie bei dem Bromhydrin.

Hydrozimt-*o*-carbonsäure aus 1.2-Dioxy-tetrahydronaphthalin.



3 g Glykol wurden mit 5 ccm Alkohol verflüssigt und in 300 ccm Wasser gelöst. Hierzu ließ ich tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eis 170 ccm 5-prozentiger Lösung von Kaliumpermanganat (8.5 g $KMnO_4$, ber. für 2 Atome Sauerstoff 7.8 g) zufließen. Das Permanganat wurde langsam entfärbt. Die Temperatur blieb während des Versuchs auf + 6°. Die wäßrige Lauge,

die alkalisch reagierte, wurde vom Braunstein abfiltriert und ausgeäthert. In den Äther geht nur ganz wenig braunes Öl. Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit viel Äther wiederholt ausgeäthert. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Ausbeute 3 g eines braunen, nach Ameisensäure (?) riechenden Rückstandes. Schmp. 157—159°, nicht sehr scharf (schon bei 135° Veränderungen und bei 150° starkes Sintern). Der Rückstand wurde zunächst mit wenig Wasser angerieben und filtriert.

Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat rötet Lackmus nicht, doch schien es den Farbstoff zu bleichen. Die zurückgebliebene Lösung hinterließ beim Eindampfen einen geringen braunen Rückstand, der mit Resorcin und Schwefelsäure keine Fluoresceinreaktion gab.

Die rohe Säure wurde mit Soda neutralisiert, von ungelösten öligen Teilen filtriert und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Sie fiel sofort als dicker Krystallbrei. Ausbeute 1.8 g. Zur Entfernung eingeschlossener, anorganischer Verunreinigungen wurden die Krystalle mit Wasser angerührt und in Äther aufgenommen. Es hinterblieben 1.6 g eines schwach bräunlichen Rückstandes, der aus 25 ccm Wasser umkrystallisiert wurde. Schmp. 165.5—166°, 167° klar. Mischprobe mit Hydrozimt-*o*-carbonsäure 166—167°.

Acetat des Glykols vom Schmp. 112—113°,

3 g Glykol werden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, gelöst in 2 ccm Essigsäureanhydrid, versetzt. Unter starker Erwärmung tritt Lösung ein. Beim Erkalten krystallisiert nichts. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Das Öl wird nach ca. einer Stunde fest; man filtriert und trocknet über Schwefelsäure und Kali im Vakuum. Schmp. 78—79° (82° klar). Ausbeute 3.6 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—75°) steigt der Schmelzpunkt auf 84°.

0.1602 g Sbst.: 0.3977 g CO_2, 0.0966 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 67.74, H 6.45.
Gef. » 67.70, » 6.74.

Das Acetat ist leicht löslich in Äther, Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol; schwer löslich in kaltem Petroläther, doch leicht in heißem. Aus Petroläther kommt es in dicktafligen, zuweilen rhomboedrisch aussehenden, stark glänzenden Krystallen. Beim Verdunsten aus Alkohol oder Benzol zeigen sich Verwachsungen von zum Teil federartigem, zum Teil tafelförmigem Habitus.

Verseifung zum Glykol vom Schmp. 112—123°. 1 g reines Acetat wurde in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm methylalkoholischem Kali 1½ Stunden gekocht. Die Masse bräunt sich und behält alkalische Reaktion. Das überschüssige Kali wird dann durch Einleiten von CO_2 neutralisiert. Vom ausgefällten Kaliumcarbonat wird abfiltriert und der Methylalkohol abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit Wasser angerieben und ausgeäthert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieben 0.7 g eines wenig bräunlichen Glykols, das nach dem Anreiben mit Benzol rein war. Schmp. 112—112½° (Mischprobe).

II. cis-trans-1.2-Dioxytetrahydronaphthalin.

1. Darstellung eines Acetatgemenges aus dem Dibromid mit Kaliumacetat,

$$C_{10}H_{10}Br_2 \longrightarrow C_{10}H_{10}(OCO.CH_3)_2.$$

20 g Δ^1-Dihydronaphthalindibromid werden mit 60 g Kaliumacetat und 10 g Eisessig 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Zunächst tritt Lösung ein, bald unter Bräunung Abscheidung von Bromkalium. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Sodalösung entsäuert; dabei färbt diese sich zuerst bläulich an und wird beim Stehen rötlich. Der Äther wird über Kaliumcarbonat getrocknet, das sich ebenfalls bläulich färbt, und hinterläßt 12 g eines dickflüssigen, braunen, esterartig riechenden Öles, das im Vakuum von 14 mm mehrmals fraktionniert wurde. Ein bis 175° aufgefangener Vorlauf ist halogenhaltig.

0.3740 g Sbst.: 0.0760 g AgBr.
Gef. Br 8.64.

Die Hauptmenge ist halogenfrei und geht als farbloses dickes Öl von 183—185° über.

0.2838 g Sbst.: 0.7080 g CO_2, 0.1715 g H_2O.
$C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 67.75, H 6.45.
Gef. » 68.04, » 6.76.

Beim Stehen bräunt sich die Substanz. Das Öl erstarrt nicht, weder beim Anreiben mit Petroläther noch nach dem Impfen mit einem Krystall der auf anderem Wege gewonnenen reinen Acetate.

Verseifung zu einem Gemenge von Glykolen,

$C_{10}H_{10}(OCO.CH_3)_2 \rightarrow C_{10}H_{10}(OH)_2$.

In der Regel wurde das rohe, ölige Acetat ohne vorherige Destillation direkt verseift: 12 g wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit 35 ccm methylalkoholischem Kali 1 Stunde gekocht.

Die Aufarbeitung war die gleiche, wie sie im vorangehenden für die Verseifung des Acetats des *cis*-Glykols beschrieben wurde. Der das Reaktionsprodukt enthaltende Äther wurde mit Natronlauge gewaschen. Ausbeute 3.7 g eines weißen, halogenfreien Produkts, das recht unscharf bei 87—89° schmolz und bei 60° schon Veränderungsspuren zeigte.

Die Natronlauge hatte 2 g einer braunen, nach Naphthol riechenden Schmiere aufgenommen, die aus ihr nach dem Ansäuern mit Äther isoliert wurde. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Das Glykol wurde 5-mal aus der 25-fachen Menge Benzol umkrystallisiert. Es krystallisierte daraus in wirr durcheinandergewachsenen Prismen, die sich auf Ton deutlich härter anfühlen, wie die Krystalle des *cis*-Glykols. Der Schmelzpunkt steigt nur wenig, wird aber etwas schärfer. Er lag schließlich bei 90—91.5° (erste Veränderungsspuren bei 87°). An dieser Substanz wurden noch 2 g erhalten.

0.1573 g Sbst.: 0.4203 g CO_2, 0.1070 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.
Gef. » 72.88, » 7.61.

Beimengung von *cis*-Glykol (Schmp. 110°) gibt keine Schmelzpunktsdepression; die Gemische schmolzen von 92—95° und waren bei 98—100° klar. Die Mutterlaugen der einzelnen Krystallisationen wurden verdunstet; sie waren nicht einheitlich; bei den ersten Krystallisationen unterschied man deutlich einzelne klare Prismen neben Blättchen. Die Prismen waren relativ einfach durch Aussuchen zu trennen und schmolzen bei 90.5—91°; von den Blättchen waren nur wenige rein abzutrennen, sie schmolzen bei 98—99°. Zur Mischprobe reichte die Substanz nicht. Auch die Krystallisation, die beim langsamen Verdunsten der zur Analyse verwandten Substanz erhalten wurde, machte keinen einheitlichen Eindruck; sie bestand aus Prismen und feinen Nadeln, beide vom Schmp. 93—94°.

Acetat des *cis-trans*-Glykols,

$C_{10}H_{10}(OH)_2 \rightarrow C_{10}H_{10}(OCO.CH_3)_2$.

Das Gemenge der Glykole, wie es bei den verschiedenen Krystallisationen erhalten wurde, wurde mit den aus den Laugen

gewonnenen Produkten wieder vereinigt und, wie es für das *cis-cis*-Glykol beschrieben wurde, acetyliert. Auch bei längerem Stehen mit Wasser blieb das bräunliche Reaktionsprodukt ein wenig ölig. Es wurde abfiltriert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Masse ist jetzt ganz fest. Ausbeute 4.4 g aus 3.1 g. Schmp. unscharf, 53—55° trüb, bei 60° klar. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—70°) erhält man zweierlei Krystalle, beide von prismatischem Habitus, die bei einiger Aufmerksamkeit ausgelesen werden können.

1. Große, derbe, prismatische, ganz farblose Krystalle, die deutlich als Verwachsung erscheinen. Andere Krystalle sind trüb, treppenartig aufgebaut und zeigen, von unten gesehen, häufig eine Zeichnung ähnlich der Faltung eines Briefkouverts. Schmp. 77.5—78.5° (nicht ganz scharf). Mischprobe mit dem Acetat des *cis-cis*-Glykols 56—57°.

2. Ebenfalls prismatische Krystalle, die stets klar sind und nie den treppenartigen Aufbau zeigen. Sie sind durchweg kleiner wie die obigen und wachsen nie zu dieser Größe. Ihre Begrenzung ist nicht rechtwinklig, sondern spitz. Sie sind häufig zu radikal angeordneten Drusen vereinigt, die, der günstigste Fall, die bräunliche Verunreinigung des Rohprodukts enthalten und dann leicht abzutrennen sind. Schmp. 81—83°, zuweilen, wenn nicht ganz rein abgetrennt, vorher sinternd. Sie wurden durch Mischprobe mit dem Acetat des *cis-cis*-Glykols identifiziert.

Im allgemeinen sind die großen Krystalle des neuen Acetates sicher auszulesen, bei kleineren wird es zuweilen nötig sein, sich durch Mischprobe Sicherheit zu verschaffen, besonders wenn die Krystalle des neuen Acetats, was vorkommt, ganz klar sind, die charakteristische Trübung also fehlt. Bei ungünstig ausgefallenen Krystallisationen hat sich als vorteilhaft erwiesen, wieder zu lösen und einen großen Krystall des neuen Acetats in die erkaltete Lösung zu legen. Dieser wächst dann weiter und nimmt einen großen Teil des neuen Acetats an sich. Unmöglich wird die weitere Trennung erst, wenn in den letzten Laugen sich anhäufende Verunreinigungen das Gemenge der Acetate ölig zur Abscheidung bringen.

Die gesammelten Präparate des neuen Acetates, die teilweise noch nicht ganz rein waren, wurden aus Petroläther (Sdp. 60—70°) unter Impfen noch 2-mal krystallisiert. Große zusammenhängende Drusen aus treppenartig aufgebauten, durch Verwachsung undurchsichtigen Krystallen. Zuweilen schwimmen bei Beginn der Krystallisation auf der Oberfläche quadratische Krystalle mit der kreuzförmigen Trübung. Das Lösungsmittel wird am besten ab

dekantiert. Schmp. 78.6—79.2°. Die Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten kleine und große Krystalle, die beide mit dem neuen Acetat identifiziert wurden.

0.1701 g Sbst.: 0.4209 g CO_2, 0.1025 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 67.75, H 6.45.
Gef. » 67.49, » 6.74.

Verseifung zum *cis-trans*-Glykol.

1 g Acetat wurde in 5 ccm Methylalkohohol gelöst und mit 4 ccm methylalkoholischem Kali (30%), wie üblich, verseift. Versehentlich wurde beim Ausäthern, da eine Emulsion entstand, mit Schwefelsäure angesäuert und der Äther nicht mit Natronlauge durchgeschüttelt, so daß etwas Essigsäure mitging. Der Äther hinterließ ein in radial angeordneten Blättchen krystallisierendes Glykol, das etwas nach Essigsäure roch. Es wurde mit Benzol angerieben, abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 0.4 g; feine Blättchen aus Benzol, in dem das Glykol nur in der Hitze leicht löslich ist. Schmp. 101.5—102°. Mischprobe mit *cis*-Glykol: 92—93°, 77° Sintern. Zur Analyse wurde es bei 60° im Vakuum getrocknet.

3.92 mg Sbst.: 10.50 mg CO_2, 2.5 mg H_2O [1]).

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.
Gef. » 73.05, » 7.39.

2. Darstellung eines Gemenges der Glykole mit Silberacetat.

14 g Δ^1-Dihydronaphthalindibromid wurden in 100 ccm konzentrierter Essigsäure gelöst und mit 20 g Silberacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich braun; sie wurde im Vakuum konzentriert, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wurde sodann gut mit Natronlauge entsäuert, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Rückstand 8 g Öl. Das Öl wurde in 35 ccm Methylalkohol gelöst und mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (30%), wie üblich, verseift. Ausbeute 2½ g. Schmelzpunkt unscharf 79—81° trüb, klar bis 85°. Zur Analyse wurde einmal aus Benzol umkrystallisiert. Das Produkt sah wie das mit Kaliumacetat dargestellte Glykol aus und krystallisierte zum Teil in Nadeln, zum Teil in Warzen. Schmp. 90—92°, unscharf, erst bei 93° klar.

[1]) nach Pregl.

0.1670 g Sbst.: 0.4463 g CO_2, 0.1143 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.
Gef. » 72.89, » 7.65.

Es lag also ein Gemenge von Glykolen vor.

0.4 g des umkrystallisierten Produktes wurden aus 10 ccm Benzol umkrystallisiert. Zuerst schienen feine Nadeln in Drusen angeordnet und dann Blättchen zu kommen, darum abgegossen. Schmelzpunkt der Drusen 92—94° (81° Veränderung, 90° Sintern). Aus dem Filtrat krystallisieren teils Blättchen, teils Drusen. Schmelzpunkt einiger Blättchen 91—92° (87° Sintern). Mischprobe mit den Drusenkrystallen von vorher 92—93°, 87° Sintern. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus der 25-fachen Menge Benzol krystallisieren teils feine, zu Drusen angeordnete Nadeln, teils einzelne Blättchen, beide vom gleichen Schmelzpunkt (92—94°). Die gleichen Produkte wurden aus der Lauge erhalten.

Da die Glykole so nicht zu trennen waren, wurden sie, wie vorher beschrieben, in die Acetate verwandelt. Ausbeute 1.8 g aus 1.2 g Glykol. Schmp. 55—57° (unscharf). Das Acetat wurde aus Petroläther (Sdp. 60—70°) umkrystallisiert. Unter Benutzung der Erfahrungen, die im Vorhergehenden mitgeteilt sind, ließen sich wieder die beiden Acetate isolieren, die durch die Mischprobe identifiziert wurden. Ein Unterschied bestand nur darin, daß hier das *cis-trans*-Glykol bedeutend überwog; es ließen sich nur wenige Krystalle des Acetats des *cis-cis*-Glykols isolieren.

3. Bildung eines Gemenges der Glykole bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Δ^1-Dihydronaphthalin.

Die Glykole waren bei den verschiedenen Veruchen erhalten worden, welche zur Aufsuchung der Bedingungen über die Umwandlung von Δ^2-Dihydronaphthalin in Δ^1-Dihydronaphthalin angestellt wurden[1]). Über die Art der Isolierung der Rohprodukte ist dort bereits das Nähere mitgeteilt. Sie enthielten zunächst etwas Quecksilber-haltige Nebenprodukte, die beim Lösen in Benzol zurückblieben. Das Glykol krystallisiert daraus in radial angeordneten Nadeln, die bei 91—91.5° (nach 2-maliger Krystallisation) schmolzen. Die Krystalle wurden zur Analyse im Vakuum bei 60° getrocknet.

0.1580 g Sbst.: 0.4250 g CO_2, 0.1064 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.
Gef. » 73.36, » 7.53.

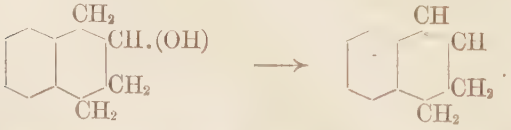
[1]) cf. S. 30 u. f.

Merkwürdigerweise konnten aus 2 Präparaten beim mehrfachen Umkrystallisieren aus sehr viel Benzol einige Nadeln isoliert werden, die sich weich anfühlten und reines *cis-cis*-Glykol waren. Schmp. 110—111°. Mischprobe mit *cis*-Glykol 110—111°. Alles zur Verfügung stehende Glykol, das bei diesen Versuchen entstanden war, im ganzen 1.6 g vom Schmp. 92—92.5°, wurde schließlich acetyliert. Ausbeute 2½ g Acetat. Schmp. 53—57° (unscharf). Das Acetat wurde aus Petroläther, wie üblich umkrystallisiert. Trotz wiederholter Zugabe von mehr Lösungsmittel kam ein geringer Teil ölig, der erst beim Stehen erstarrte. Es entstand ein für das Aussuchen sehr ungünstiges Gemenge, zum Teil aus Krystallen vom ausgeprägten Habitus des *cis-trans*-Glykolacetates, zum Teil von mehr spitz prismatischen Krystallen bestehend. Ich begnügte mich daher, von beiden einige Krystalle möglichst rein auszulesen, obwohl das sehr schwierig war, da die Krystalle durcheinander gewachsen waren. Schmelzpunkt der einen 68—71°; Mischprobe mit dem Acetat des *cis-cis*-Glykols 60—62°.

Schmelzpunkt der prismatischen Krystalle 67—68° Schmelzen (60° beginnendes Sintern); Mischprobe mit dem Acetat des *cis-cis*-Glykols 67—68° trüb geschmolzen (60° beginnendes Sintern).

Darstellung von Δ^1-Dihydronaphthalin auf anderen Wegen.

a) Aus Tetrahydro-β-naphthol mit Kali[1]),



Das Tetrahydro-β-naphthol wurde nach der Vorschrift von Bamberger[2]) aus 50 g β-Naphthol dargestellt. Es wurde schließlich durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt und ging bei 142—144° (p = 12—13 mm) über. Ausbeute 18 g an ganz reinem Produkt. Daneben entstanden nicht unbeträchtliche Mengen von höher siedenden Produkten; über ein niedriger siedendes Nebenprodukt vgl. später.

8.7 g wurden mit 10 g frisch geschmolzenem Kali am Rückflußkühler bis auf 200° erhitzt und die Temperatur ¼ Stunde auf 200° gehalten. Dabei trat eine Reaktion ein und die Masse bräunte

[1]) B. **23**, 208, 210 [1890].
[2]) B. **23**, 204 [1890].

sich. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben blieb eine klare, braune Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure sich entfärbte und trübte.

Das Destillat wurde ausgeäthert. Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet. Er hinterließ 7 g eines nach Δ^1-Dihydronaphthalin riechenden Öles, das im Vakuum destilliert wurde. Bei 93° und 16 mm Druck destillierten 6 g reines Δ^1-Dihydronaphthalin, das in Kältemischung erstarrte und von −9° bis −7° schmolz. Es wurde in das Dibromid verwandelt und verbrauchte 8 g Brom, d. h. die theoretische Menge. Ausbeute 11 g. Schmp. 66—69° (roh); Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 68—70°. Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid: bei 44° trüb geschmolzen.

Bei der Vakuumdestillation blieben $^3/_4$ g eines über 110° siedenden Öles zurück.

Tatsächlich bildet sich etwas Δ^1-Dihydronaphthalin bereits als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetrahydro-β-naphthols und findet sich in den Vorläufen. Als nach der Bambergerschen Vorschrift das rohe Reduktionsprodukt destilliert wurde und die Fraktion vom Sdp. 160—205° abgetrennt werden sollte, erschien ein kleiner Vorlauf von ausgesprochenem Geruch nach Δ^1-Dihydronaphthalin (11.7 g). Bei nochmaliger Destillation gingen bis 110° 6.5 g über. Der über 110° siedende Rückstand wurde mit der Hauptfraktion des Tetrahydro-β-naphthols wieder vereinigt. Die $6^1/_2$ g ließen sich bei weiterer Destillation in die folgenden Fraktionen zerlegen:

1. Vorlauf, Sdp. bis 80° bei 15 mm. Er ging bei gewöhnlichem Druck zum größten Teil ($2^1/_2$ g) bei 130—140° über = Amylalkohol. Ein kleiner Rest sott bei 209° und wurde mit der folgenden Fraktion vereinigt.

2. 2.4 g: Sdp. 90° bei 15 mm.

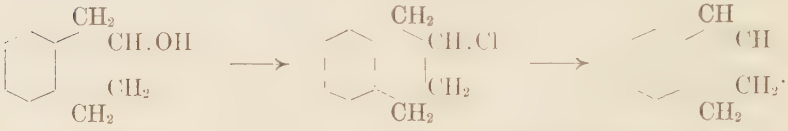
3. 0.5 g Rückstand über 110° siedend.

Die Fraktion 2 erstarrte in Kältemischung und schmolz von −7° bis −5° (die Bestimmung war nicht sehr genau, da die Menge zu klein war, um die Thermometerkugel ganz einzutauchen). Sie wurde bromiert und verbrauchte 83 ccm einer 3-prozentigen Bromlösung = 2.49 g Brom, statt berechnet 2.95 g = 85 % der Theorie. Ausbeute 4 g Dibromid. Schmp. 67—69°; Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalinbromid 70—71°, mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid bei 45° geschmolzen.

Eine weitere kleine Menge Δ^1-Dihydronaphthalin fand sich dann noch in dem mit Diazobenzolsulfosäure gereinigten Tetrahydronaphthol vor. Dabei wurde ebenfalls ein geringer Vorlauf

(ca. ½ g) erhalten, der unter 130° überging und ausgesprochen nach dem Kohlenwasserstoff roch. Er verbrauchte bei der Bromierung ca. 6 ccm einer 3-prozentigen Bromlösung, das sind 0.18 g Brom. Als Reaktionsprodukt blieben wenige in Öl eingebettete Krystalle. Diese wurden auf Ton abgepreßt. Schmp. 66—68°, bei 62° stark Sintern. Mischrobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 65—70°. Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid im Bad von 50° geschmolzen.

2. Aus β-Chlortetrahydronaphthalin,



Darstellung des Chlorids: 8.3 g Tetrahydronaphthol wurden nach der Vorschrift von Bamberger[1]) im Einschmelzrohr mit 83 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden im Wasserbad auf 95° erhitzt. Nach dem Erkalten schwamm ein bräunliches, schwach fluorescierendes Öl auf der Salzsäure. Dieses wurde mit Äther verdünnt, von der Säure abgetrennt und mit Wasser und mit verdünnter Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die die Fluorescenz verursachende Substanz geht zum größten Teil in die Sodalösung. Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbade konzentriert und an der Pumpe vollends entfernt. Zurück blieb eine schwachbraune, fluorescierende Flüssigkeit. Diese wurde im trocknen Luftstrome erhitzt (Paraffinbad). Bei 160° trat die erste Gasentwicklung auf, die bald nachließ, sie wurde stark, als die Temperatur auf 180—200° gesteigert wurde. Nach 10 Minuten hörte die Gasentwicklung auf. Die Temperatur wurde noch 10 Minuten auf 190—200° gehalten. Der Rückstand wurde mit Äther verdünnt und mit Sodalösung neutralisiert. Die Fluorescenz verschwand sodann. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 13—14 mm destillierten bis 140° 5.7 g. Zurück blieb ein zähes Öl. Als ich versuchte, es zu destillieren, gingen einige Tropfen bis 200° über, bei 235° destillierte ein dickes, zähes, fluorescierendes Öl, das nicht weiter untersucht wurde. Die 5.7 g wurden noch einmal bei 13—14 mm fraktioniert.

1. Sdp. bis 110°. 2.4 g eines stark nach Δ^1-Dihydronaphthalin riechenden Öles.

[1]) B. **23**, 210 [1890].

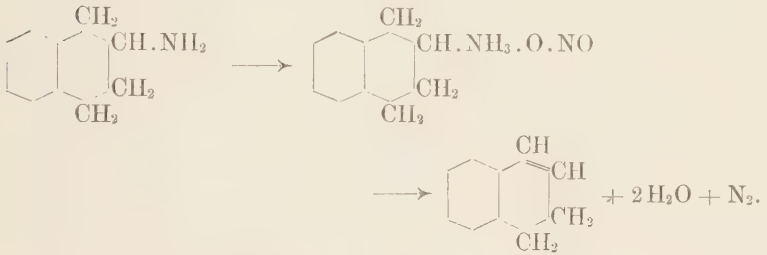
2. Sdp. bis 135°. 2.9 g eines fast farblosen Öls, offenbar unverändertes Ausgangsmaterial. (Der Hauptanteil ging von 125 bis 130° über.)

3. ½ g Rückstand.

0.6 g der Fraktion 1 wurden bromiert und verbrauchten 0.5 g Brom (ber. 0.74 g). Ausbeute ½ g. Schmp. 68—69°. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 68—71°. Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid im Bad von 50° geschmolzen.

1.8 g der Fraktion 1 wurden in Äther gelöst und mit wäßrigem Mercuriacetat geschüttelt. Es entstanden 2½ g Niederschlag; nach der Extraktion mit Benzol blieben 2.35 g reines Mercuroacetat.

3. Durch Zersetzung von Tetrahydro-β-naphthylaminnitrit[1]),



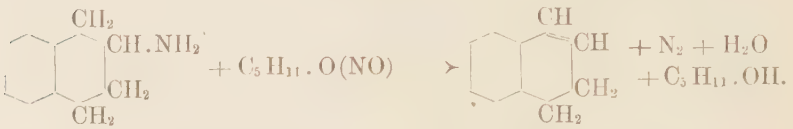
In eine trockne, ätherische Lösung von 4 g Base[2]) wurden Salpetrigsäure-Dämpfe eingeleitet (dargestellt aus Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure); dabei fiel ein gelbes Salz aus; dieses wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 3.5 g. Schmp. 137—140° unter Zersetzung. Diese 3½ g wurden in 3 Portionen von je 1.2 g in einem Rundkölbchen mit Steigrohr auf 150° erhitzt. Dabei trat Verflüssigung unter stürmischer Gasentwicklung ein. Die verschiedenen Reaktionsprodukte wurden mit Schwefelsäure angesäuert, vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurde ½ g Öl isoliert und direkt bromiert. Der Endpunkt der Bromierung war sehr unscharf und schien nach Zusatz von 5 ccm 10-prozentiger Bromlösung erreicht zu sein. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb ein Öl zurück, das noch nach Kohlenwasserstoff roch und auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Deshalb wurde das Öl noch einmal gelöst, weitere 5 ccm Bromlösung zugesetzt, und wieder

[1]) B. **21**, 848, 1115, 1116 [1888].

[2]) B. **20**, 2916 [1887]; **21**, 847 [1888].

wie vorher aufgearbeitet. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte das Öl zum Teil. Einige Krystalle wurden auf Ton gepreßt und mit Petroläther gewaschen. Schmp. 67—68°, 69° klar. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 67—69°. Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid im Bad von 45° geschmolzen. Die geringen Mengen Kohlenwasserstoff, die hierbei entstanden, bestanden also ebenfalls aus Δ^1-Dihydronaphthalin.

4. Aus Tetrahydro-β-naphthylamin und Amylnitrit[1]),



Je 1.5 g Base wurden mit 1.5 ccm Amylnitrit versetzt. In der Kälte fand keine Einwirkung statt; erst beim schwachen Erwärmen über freier Flamme trat eine starke Stickstoffentwicklung unter Braunfärbung auf. Alle 3 Portionen wurden in verdünnte Schwefelsäure gegossen, vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert (zuletzt im Vakuum). Ausbeute 4 g Öl. Dasselbe wurde bei 15 mm fraktioniert und in 2 Fraktionen zerlegt.

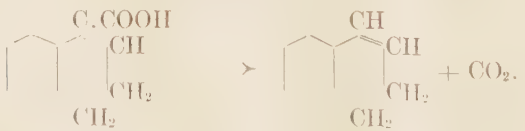
1. Sdp. bis 70° = 2½ g, die sich als fast reiner Amylalkohol erwiesen.

2. Sdp. 85—105° (Hauptmenge 88—94°) = 1 g.

3. Sdp. über 110° = ca. ½ g, das nicht weiter untersucht wurde.

Die Fraktion 2 wurde bromiert. Verbraucht wurden 1 g Brom statt theoretisch 1.3 g. Ausbeute 0.80 g Dibromid. Schmp. 67 bis 69°. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 68—71°. Mischprobe mit Δ^2-Dihydronaphthalindibromid im Bad von 45° geschmolzen.

5. Aus Δ^1-Dihydronaphthoesäure,



Die Säure wurde nach den Angaben von Baeyer[2]) dargestellt. Sie war aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und schmolz bei 119—120°, sinterte allerdings vorher nicht unerheblich. Es

[1]) B. **21**, 1117 [1888].

[2]) A. **266**, 176, 187 [1891]; B. **31**, 1898 [1898].

scheint nicht ausgeschlossen, daß ihr noch etwas α-Naphthoesäure beigemengt war.

12 g Säure wurden mit 150 ccm warmem Wasser übergossen und mit überschüssigem Kaliumcarbonat neutralisiert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Salz wird gut mit gelöschtem Kalk gemischt und in einem kleinen Verbrennungsofen im feuchten Wasserstoffstrome erhitzt. Zunächst destillierte Wasser und mit diesem ein leicht bewegliches farbloses Öl in reichlicher Menge. Später, bei stärkerem Erhitzen, wurde das Destillat gelb, zeigte starke blaue Fluorescenz und erstarrte zum Teil. Einige Krystalle wurden auf Ton abgepreßt. Schm. 79—104° trüb, ab 60° Sintern. Mischprobe mit Naphthalin bei 62° trüb geschmolzen. Das gesamte Destillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit verdünnter Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand, der stark fluorescierte, wurde im Vakuum bei 25 mm destilliert. Bis 100° destillierten 4.2 g eines farblosen Öles; es erstarrte bei —10° nicht ganz, bereits bei —5° war ein erheblicher Teil geschmolzen; bei 0° bildete es einen dünnen Brei, bei +10—13° wurde die Schmelze klar. Bis 105° destillierten noch 1.3 g eines farblosen Öls, das zum Teil erstarrte. Einige Krystalle wurden auf Ton abgepreßt. Schmp. 55—60° (52° Sintern, 60° klar). Mischprobe mit Naphthalin: 67—70° (52° Sintern, 77° klar).

Schmelzpunkt der Gesamtmasse: bei —10° fast hart, schmilzt etwas höher wie die erste Fraktion, bei +15° noch reichliche Krystalle, bei ca. 22° klar. Das Destillat enthielt also Naphthalin, das ohne Zweifel aus der α-Naphthoesäure stammte, mit der die verwendete Dihydrosäure verunreinigt war. Darauf deutete ja auch ihr unscharfer Schmelzpunkt hin. Die beiden Fraktionen des Destillats wurden nun vereinigt und bromiert. Verbraucht wurden 48 ccm 10-prozentiger Brom-Chloroformlösung statt 67.7 ccm = 71 % der Theorie. Ausbeute an Bromid 5 g. Schmp. 65—67°. Mischprobe mit Δ^1-Dihydronaphthalindibromid 66—68°.

Als Rückstand blieb bei der Destillation eine gelbe zähe Masse, die erstarrte. Ausbeute 0.8 g. Sie krystallisierte aus Alkohol in großen, gelben, fluorescierenden Blättchen vom Schmp. 97.5—100°, die allerdings erst bei 105° ganz klar wurden.

0.1599 g Sbst.: 0.5398 g CO_2, 0.1085 g H_2O.

0.2411 g Sbst. gaben in ca. 10 ccm Äther eine Erhöhung des Siedepunkts von 0.27°.

$C_{20}H_{20}$. Ber. C 92.31, H 7.69, M 260.
Gef. » 92.08, » 7.59, » 263.5.

Einige Beobachtungen über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Naphthalin.

Theoretischer Teil.

Im Folgenden sind einige Beobachtungen mitgeteilt, die auf einer zufälligen Beobachtung basieren.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß man zur Sulfurierung des Naphthalins und der Darstellung des ersten Einwirkungsproduktes, der α-Naphthalinsulfosäure [1], mit konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzen muß.

Übergießt man aber Naphthalin mit der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure des Handels (Kontaktsäure, 96 %), so beobachtet man, daß die Masse nach kurzer Zeit anfängt, sich zu verflüssigen, und daß bei Verwendung von 13 g Naphthalin und 2 Mol. der Säure eine spontane Temperatursteigerung bis ca. 40° erfolgt. Man erhält schließlich eine dünnflüssige Masse, in der etwas unverändertes Naphthalin herumschwimmt. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, spielt sich ein Teil der Sulfurierung hier bereits bei gewöhnlicher Temperatur spontan ab. Häufig beobachtet man die bekannte rötliche Farbe, die bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf nicht ganz reines Naphthalin entsteht [2]).

Läßt man die Masse stehen, so erstarrt sie strahlig-krystallinisch. Die Überschmelzung kann unter Umständen tagelang dauern, sie kann aber auch durch Impfen oder durch Schütteln sofort aufgehoben werden. Ich habe mich nun mit der Natur des auskrystallisierenden Körpers etwas beschäftigt, indem ich von der Möglichkeit ausging, daß hier eine Vorstufe der Sulfurierung vorliege. Zu diesem Zweck wurde die gesamte Masse auf Tontellern im Exsiccator getrocknet und die Trennung von dem dem trocknen Pulver beigemengten Naphthalin durch Extraktion mit Benzol und schließlich mit Petroläther unter tunlichstem

[1]) Ann. **28**, 9 [1838]; **114**, 129 [1860]; Hollemann, Rec. XVIII, 272.
[2]) B. **9**, 683 [1876]; **12**, 1420 [1879]; **14**, 1756 [1881].

Feuchtigkeitsausschluß vollzogen. Das Produkt bildete ein meist etwas graues, zuweilen auch etwas rötlich gefärbtes trocknes Pulver. Seine nähere Untersuchung zeigte, daß in ihm nicht ein lockeres Additionsprodukt von Naphthalin und Schwefelsäure vorliegen konnte, sondern daß es α-Naphthalinsulfosäure enthält. Löst man das Produkt in Wasser, so enthält die Lösung α-Naphthalinsulfosäure und freie Schwefelsäure, die durch Chlorbarium in der Kälte sofort ausgefällt werden kann. Zahlreiche quantitative Bestimmungen des Gesamtschwefelgehaltes, wie des aus der wäßrigen Lösung sofort mit Bariumchlorid fällbaren Schwefels haben nun ergeben, daß etwa 7 % mit Wasser abspaltbarer Schwefel vorhanden war, daß der Gesamtschwefel etwas unter dem Wert zurückblieb, der sich für ein nach diesem Verhalten erwartetes Additionsprodukt von α-Naphthalinsulfosäure und Schwefelsäure berechnen ließ. Immerhin hätten diese Versuche allein, wenn man vor allem die Unmöglichkeit der Reinigung, die durch die Darstellung bedingten Fehler und die Möglichkeit des Krystallwassergehaltes eines Additionsproduktes berücksichtigt, die Vermutung wohl stützen können, daß hier ein Additionsprodukt von α-Naphthalinsulfosäure an Schwefelsäure vorlag, das in der Kälte zur Abscheidung kommt, und das bei der üblichen Darstellung der αNaphthalinsulfosäure sich deshalb der Beobachtung entzogen hat, weil bei der höheren Temperatur die verdünntere Schwefelsäure mit dem unveränderten Naphthalin weiter reagiert[1]).

Eine Trennung des vermeintlichen Additionsproduktes in die Komponenten läßt sich auch mit gewissen organischen Lösungsmitteln erreichen. Behandelt man mit reinem Chloroform in der Wärme, so scheidet sich Schwefelsäure als Öl ab, und aus der klaren Lösung krystallisiert wasserfreie α-Naphthalinsulfosäure von der richtigen Zusammensetzung.

In der weiteren Verfolgung dieser Beobachtungen wurden dann aber Tatsachen gefunden, die die oben gegebene Erklärung wieder etwas zweifelhaft erscheinen lassen, zum mindesten der Vermutung Raum gegeben, daß für die Bildung des Additionsproduktes noch andere Bedingungen notwendig sind. Diese Beob-

[1]) Nachträglich wurde dann gefunden, daß meine Beobachtung nicht neu ist, sondern bereits in der Patentliteratur erwähnt wird. In einem Patent der Firma Landshoff & Meyer, D. R. P. 50411, Friedländer II, S. 241, findet sich bereits die Sulfurierung des Naphthalins bei gewöhnlicher Temperatur erwähnt. Auch die Erscheinung der Überschmelzung ist beobachtet und die gelegentlich dort als unangenehm empfundene spontane Krystallisation. Das auskrystallisierende Produkt ist aber als α-Naphthalinsulfosäure angesprochen worden.

achtungen sind doppelter Natur. Einmal ist es nicht gelungen, den Körper auch durch Verreiben der auf gewöhnlichem Wege erhaltenen, über das Bleisalz gereinigten α-Naphthalinsulfosäure mit konzentrierter Schwefelsäure darzustellen. So behandelte und analog verarbeitete α-Naphthalinsulfosäure gab bei der Behandlung mit Wasser etwa 3 % Schwefelsäure an dieses ab.

Die zweite merkwürdige Beobachtung ergab sich, als versucht wurde, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure entstehende dünnflüssige Masse durch Filtration durch ein Asbestfilter unter peinlicher Vermeidung von Feuchtigkeit von Naphthalin zu trennen, um die lästige Extraktion des Naphthalins mit organischen Lösungsmitteln zu vermeiden. Anscheinend verlief die Reaktion in genau der gleichen Weise. Die Filtration glückte in den meisten Fällen, ohne daß Krystallisation erfolgte. Zu meiner großen Überraschung enthielten aber die in der gleichen Weise auf Ton abgepreßten Krystalle nur geringe Mengen (1—2 %) mit Wasser abspaltbare Schwefelsäure. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand war nicht reines Naphthalin. In Benzol umgelöst, blieb ein Körper, der sowohl mit der Bestimmung des Gesamtschwefels, wie auch des abspaltbaren Schwefels ungefähr mit meinem ursprünglich erhaltenen Produkt übereinstimmte. Der Versuch hinsichtlich des Einflusses der Filtration wurde mehrfach wiederholt, dürfte also kaum als Zufallsergebnis anzusprechen sein. Welche Rolle die Filtration spielt, die doch nur die Abtrennung des suspendierten Naphthalins bezweckt, muß dahingestellt werden. Die Versuche wurden dann aus äußeren Gründen nicht weiter verfolgt.

Experimentelles.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Naphthalin.

1. Entfernung von unverändertem Naphthalin mit organischen Lösungsmitteln.

12.8 g Naphthalin werden mit 19.6 g konzentrierter Schwefelsäure (96 % = 2 Mol.) in einer Schale verrieben; die Temperatur steigt bis + 35°. Nach dem Erstarren wird das strahlige Reaktionsprodukt auf Tonteller gestrichen und bleibt über Phosphorpentoxyd unter einer Glocke 2—3 Tage stehen. Eventuell ist empfehlenswert, auf neue Teller zu übertragen. Man zieht dann zweimal mit einer reichlichen Menge trocknem Benzol aus, das sich gut dekantieren läßt, dann mit niedrig siedendem Petroläther, und

trocknet direkt im Kolben an der Pumpe. Die Menge des so wiedergewonnenen Naphthalins betrug bei gelegentlichen Bestimmungen ca. 20 % der angewandten Menge. Der Schmelzpunkt des Produkts war bei wiederholten Versuchen ziemlich der gleiche; Schmp. 81—82°, 75° beginnendes Sintern, 85° klar.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung. Für die Bestimmung der »abspaltbaren« Schwefelsäure wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium kalt gefällt. Der Gesamtschwefel wurde nach Carius bestimmt.

Bei der Substanz 7 ist, abweichend von der oben gegebenen Vorschrift, die Entfernung des Naphthalins nicht durch Dekantieren, sondern durch Behandeln im Extraktionsapparat mit den siedenden Lösungsmitteln erfolgt.

Nr.	Abspaltbarer Schwefel			Gesamtschwefel		
	Angewandte Substanz	$BaSO_4$ gefunden	% S	Angewandte Substanz	$BaSO_4$ gefunden	% S
1.	0.2997 g	0.1439 g	6.60	0.3649 g	0.4603 g	17.30
2.	0.5146 »	0.2625 »	6.80	0.3520 »	0.4873 »	19.01
3.	0.3211 »	0.1832 »	7.83	0.3329 »	0.4322 »	17.83
4.	0.4695 »	0.2698 »	7.89	0.3948 »	0.5215 »	18.01
5.	0.4829 »	0.2468 »	7.02	—	—	—
6.	0.3911 »	0.1316 »	4.62	0.2680 »	0.3221 »	16.61
	0.4013 »	0.1352 »	4.64			
7.	0.4666 »	0.2750	8.09	0.3431 »	0.4712 »	18.84
	0.4028 »	0.2284 »	7.79			

Es berechnen sich für eventuell in Betracht kommende Formeln:

	Abspaltbarer Schwefel	Gesamtschwefel
$C_{10}H_7.SO_3H + H_2SO_4$	10.46 %	20.92 %
$C_{10}H_7.SO_3H + H_2SO_4 + H_2O$ . . .	9.87 »	19.75 »
$C_{10}H_7.SO_3H + H_2SO_4 + 2\,H_2O$ . .	9.36 »	18.72 »
$2\,C_{10}H_7.SO_3H + H_2SO_4$	6.23 »	18.67 »

Behandlung mit Chloroform. 5 g wurden mit je 30 ccm Chloroform in der Hitze wiederholt ausgezogen. Das Chloroform bräunte sich etwas. Beim Abgießen der letzten Menge blieb im Kolben konzentrierte Schwefelsäure in öligen Tropfen zurück. Die Chloroformauszüge schieden beim Erkalten α-Naphthalinsulfosäure in zu Warzen angeordneten Nädelchen ab. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Portionen war gleich und lag bei 86—88.5°.

0.1950 g Sbst.: 0.2092 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_7SO_3H$. Ber. S 14.98. Gef. S 14.74.

2. Entfernung des überschüssigen Naphthalins durch Filtration.

12.8 g Naphthalin wurden in einem Rundkolben mit nachstehenden Mengen konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Dabei wurde teils 96-prozentige Säure, teils 100-prozentige verwendet.

Zuerst wird die Masse zähteigig und verflüssigt sich schließlich unter Temperaturzunahme bis 42°. Nun wird sofort von unverändertem Naphthalin durch ein Asbestfilter unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Das Filtrat erstarrt über Nacht in radial angeordneten Krystallen; diese werden auf Ton in der beschriebenen Weise abgepreßt und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Bei der Verwendung 100-prozentiger Schwefelsäure lag der Schmelzpunkt des Produktes etwas höher; die Schmelzen wurden erst bei 105° klar; vielleicht war schon etwas β-Säure oder eine Disulfosäure beigemengt. Mit 96-prozentiger Schwefelsäure war der Schmelzpunkt, wie früher beschrieben, etwas wechselnd bei 82—88°, Sintererscheinungen ab ca. 74°. Die Darstellungsbedingungen sind mit den Analysenresultaten in der folgenden Tabelle vereinigt:

Nr.	Verwendete Schwefelsäure		Analysenergebnisse					
			Abspaltbarer Schwefel			Gesamtschwefel		
	Konzentration %	Menge	Angewandte Substanz g	$BaSO_4$ gefunden g	% S	Angewandte Substanz g	$BaSO_4$ gefunden g	% S
1	100	3 Mol.	0.2194	0.0412	2.58	0.2802	0.3294	16.16
2	100	3 »	0.4415	0.0776	2.41	0.3945	0.4767	20.8
3 [1])	100	3 »	0.4988	0.0744	2.35	—	—	—
4	100	2 »	0.5717	0.1205	2.90	—	—	—
5	96	3 »	0.5887	0.1068	2.35	0.2845	0.3346	16.41
6a	96	2½ »	0.3115	0.0688	3.04	—	—	—
6b [2])	96	2½ »	0.4582	0.1108	3.32	—	—	—
7a [4])	96	Überschuß	0.3543	0.0241	0.93	—	—	—
7b [5])	96	»	—	—	1.48	—	—	16.07
	96	»	—	—	1.75			
7c [6])	96	»	0.2569	0.1264	6.76	—	—	—
8c [7])	96	»	0.2800	0.1228	6.03	0.2140	0.2561	16.49
9 [8])	96	3 Mol.	0.4533	0.1280	3.64	—	—	—
10	96	3 »	0.4829	0.2468	7.02	—	—	—

Anmerkungen zur Tabelle:

[1]) Das Produkt wurde nicht freiwilliger Krystallisation überlassen, sondern mit einem nach dem früheren Verfahren erhaltenen Präparat geimpft.

[2]) Für 6b wurde 6a mehrmals mit Benzol und Petroläther behandelt, falls der niedere Schwefelgehalt auf Beimengung an Naphthalin zurückzuführen wäre.

[3]) Zu diesem Versuch wurden 30 g Substanz mit einem 20—30-fachen Überschuß von Schwefelsäure behandelt. Der Körper krystallisierte hier aus der verdünnten Lösung in radial angeordneten Krystallen, die an der Oberfläche etwas anders auszusehen schienen, wie im Innern der Lauge. Daher wurde für die Analyse das Präparat an diesen zwei Stellen entnommen. 7a von oben, Schmp. 95—96.5°.

[4]) 7b. Von der Unterseite des Krystallkuchens, Schmp. 95—96.5°.

[5]) Substanz 7c wurde aus dem Rückstand (4.7 g) erhalten, der bei der Filtration auf dem Filter geblieben war; er wurde zunächst in üblicher Weise auf Ton abgepreßt, dann zwischen Asbest unter der Presse gepreßt und schließlich mit Benzol und Petroläther vom Naphthalin befreit. Seine Menge war naturgemäß nur sehr gering (ca. 1 g). Schmp. 78—83°.

[6]) Substanz 8c ist ein analog dem Körper 7c gewonnenes Präparat.

[7]) Versuche 9 und 10 sind als Parallelversuche unter ganz gleich gehaltenen Bedingungen durchgeführt. Nur wurde bei 9 das Naphthalin durch Filtration und bei 10 durch Extraktion entfernt. Sie bestätigen also erneut den Einfluß der Aufarbeitung.

α-Naphthalinsulfosäure und konzentrierte Schwefelsäure.

5 g α-Naphthalinsulfosäure wurden mit überschüssiger 96-prozentiger Schwefelsäure verrieben. Es trat schwache Erwärmung ein; die Säure schien etwas zu erweichen, löste sich aber nicht. Sie wurde genau wie die früheren Produkte auf Ton abgepreßt und der abspaltbare Schwefel bestimmt.

0.1655 g Sbst.: 0.1231 g $BaSO_4$.

Gef. S 3.63.

Der Versuch ist nicht wiederholt worden.

Lebenslauf.

Am 18. Juni 1889 in Sulz unterm Wald, Kreis Weißenburg, als Sohn des dortigen Elementarlehrers J. Lemmel geboren, besuchte ich die Volksschule meines Vaters 1895—1896 in Sulz u. W. und 1896—1899 in Wolfisheim b. Straßburg, 1899—1907 die Ober-Realschule in Straßburg. Letztere verließ ich mit dem Reifezeugnis.

Von Oktober 1907 ab an der hiesigen Kaiser-Wilhelms-Universität immatrikuliert, besuchte ich hauptsächlich Vorlesungen über Chemie, Physik, Mathematik und Mineralogie. 1911 bestand ich das Staatsexamen in Chemie und Mineralogie, Mathematik und Physik. 1912—1913 leistete ich mein Probejahr an der Neuen Realschule zu Straßburg ab. Seit Januar 1914 bin ich als Privatassistent von Hrn. Prof. Wedekind im hiesigen Chemischen Institut tätig.